

JAN 5
1939 5

JAN 4 1939

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON
H. GEIGER

III. BAND. 3. UND 4. HEFT

MIT 65 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 14. NOVEMBER 1938)



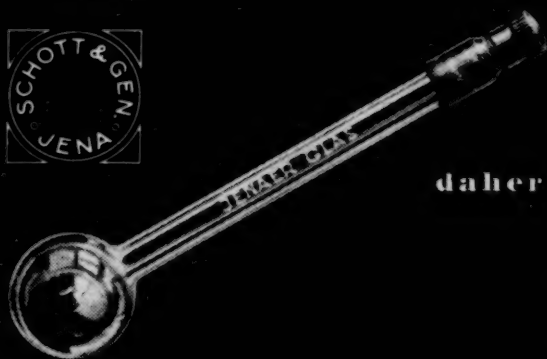
VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1938

Jena^{er} Glaselektroden

für pH-Messung und
potentiometrische Titration

D. R. P. ang.



Neues hochleitendes
Sonderglas

daher: geringer elektrischer
Widerstand

bei guter mechanischer
Festigkeit und
geringer Alkaliabgabe

Bitte Druckschrift 5960 anfordern vom

JENA^{er} GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Bezug durch den Fachhandel

Aufnahmebedingungen.

Nur solche Arbeiten können in die Zeitschrift für Physik aufgenommen werden, die den folgenden

Richtlinien

genügen:

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.
2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrund des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.
3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Zieles einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.
4. Die Beschreibung von Versuchsapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse. Die bildliche Wiedergabe von Apparaten soll durch schematische Zeichnung, nicht durch Photographie erfolgen.
5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.
6. Die Meßergebnisse sind *entweder* in Tabellen *oder* in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.
7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.
8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.
9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.
10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.
11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können nicht in voller Breite aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien entsprechen. Die Auszüge sind in einer Fußnote als gekürzte Dissertation usw. zu kennzeichnen.
12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

Der Herausgeber: H. Geiger.

Über die lichtelektrische Anregung zusammengesetzter Photokathoden bei tiefen Temperaturen.

Von R. Suhrmann und A. Mittmann *).

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1938.)

Die lichtelektrische Anregung der in der vorangehenden Arbeit¹⁾ untersuchten zusammengesetzten Photokathoden bei tiefer Temperatur durch Bestrahlung mit dem Licht der spektralen Maxima wird näher untersucht und gefunden, daß eine Anregung, die sich in einem Absinken der Empfindlichkeit äußert, bei allen Kathoden nur bei Bestrahlung mit dem Licht eines Maximums auftritt. — Da bei Bestrahlung einer angeregten Kathode mit langwelligem Licht zusätzliche Elektronen emittiert werden, deren Energie aus der Anregungsenergie stammen sollte, werden die Strom-Spannungskurven für langwelliges Licht im normalen Zustand und nach vorangehender Anregung aufgenommen. In der Tat ist das Maximalpotential der durch langwelliges Licht ausgelösten Elektronen im angeregten Zustand gegenüber dem im normalen Zustand um den Betrag der Anregungsenergie nach höheren Werten verschoben. — Die Empfindlichkeitskurve einer angeregten K-KH-K-Kathode weist im Ultrarot ein spektrales Maximum auf, das im normalen Zustand nicht vorhanden ist und das daher einer Absorptionsbande der angeregten Zentren zugeschrieben werden muß.

1. Einleitung.

Vor einigen Jahren berichteten De Boer und Teves²⁾ über Versuche an zusammengesetzten Photokathoden mit dicken Caesiumoxyd-Caesium-Zwischenschichten zwischen dem Trägermetall (Silber) und den adsorbierten Caesiumatomen, die bei Zimmertemperatur einige bemerkenswerte *Sekundärerscheinungen* zeigten: Bei Stromentnahme sank die Empfindlichkeit der Kathoden, deren Strom-Spannungskurve schlecht gesättigt war, in der Nähe der langwelligen Grenze, und zwar um so stärker, je größer die Stromentnahme, je kurzwelliger das zur Bestrahlung verwendete Licht und je tiefer die Temperatur der Kathode war. Durch Ultraroteinstrahlung, Erwärmen oder Abwarten konnten die Ermüdungserscheinungen rückgängig gemacht werden. De Boer und Teves erklären den Ermüdungs-

*) D. 85. 2. Teil. — Vorgetragen auf der Festsitzung der Schlesischen Gesellschaft zu Breslau am 31. März 1938 aus Anlaß des 60. Geburtstages von Prof. Dr. Cl. Schaefer.

¹⁾ Unter der „vorangehenden Arbeit“ wird im folgenden die im vorangehenden Heft veröffentlichte Arbeit der Verfasser verstanden: „Über den Ursprung der an zusammengesetzten Photokathoden beobachteten mehrfachen spektralen Maxima auf Grund von spektralen Empfindlichkeitskurven bei 293° und bei 83° abs.“ — ²⁾ J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **74**, 604, 1932.

effekt durch in der Zwischenschicht haften gebliebene Elektronen sowie dadurch, daß die durch Photoionisation an der Oberfläche gebildeten Caesiumionen durch das elektrische Feld nach innen gezogen werden, wodurch die Oberfläche an ionisierbaren Caesiumatomen verarmt.

Suhrmann und Dempster¹⁾ fanden an Kalium-Naphthalin-Kalium-Kathoden, die auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt waren, einen in mancher Beziehung ähnlichen Effekt, der sich aber doch in charakteristischer Weise von dem obigen unterscheidet und wohl auch ganz anders gedeutet werden muß, als dies De Boer und Teves für die von ihnen gefundenen Erscheinungen und De Boer²⁾ für den von Suhrmann und Dempster beobachteten Effekt tun. Die Empfindlichkeit von eingekühlten K-Naphthalin-K-Kathoden und ebenso von K-Kaliumhydrid-K-Kathoden³⁾ nimmt ebenfalls bei Bestrahlung ab, aber nur, wenn sie mit dem Licht eines *spektralen Maximums* belichtet werden. Die Empfindlichkeitsabnahme hängt nicht, wie bei De Boer und Teves, von der angelegten Anodenspannung, d. h. dem übergehenden Photostrom ab, sondern tritt um so deutlicher hervor, je größer die *Lichtintensität* ist. Eine stärkere Empfindlichkeitsabnahme ist nur an der Stelle der spektralen Maxima zu beobachten. Bestrahlt man mit dem Licht des kurzwelligen Maximums (290 m μ), so sinkt die Empfindlichkeit am kurzwelligen und am langwelligen Maximum (430 m μ), dagegen nimmt bei Bestrahlung mit dem langwelligen Maximum nur die Empfindlichkeit dieses Maximums ab.

Die Verfasser nehmen an, daß die Licht absorbierenden Zentren durch die Bestrahlung mit dem Licht der Maxima *angeregt* werden und damit eine Verminderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit gekoppelt ist. Jedem spektralen Maximum entspricht ein Anregungszustand. Bei der Auslöschung der Anregung durch Rotbestrahlung beobachteten sie eine *zusätzliche Elektronenemission*, durch welche die Anregungsenergie in Elektronenenergie überführt wird. Die Verfasser konnten zeigen³⁾, daß die Zahl der bei Rotausleuchtung erhaltenen zusätzlichen Elektronen gleich derjenigen ist, die beim *Erwärmen* (ohne Rotbelichtung) einer in gleicher Weise vorher angeregten Kathode emittiert wird.

Ist die obige Deutung der Erscheinung zutreffend, so müßten die Elektronen, die bei Rotbelichtung einer angeregten Kathode emittiert

¹⁾ R. Suhrmann u. D. Dempster, Phys. ZS. **35**, 148, 1934; ZS. f. techn. Phys. **15**, 549, 1934; ZS. f. Phys. **94**, 742, 1935. — ²⁾ J. H. de Boer, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen, S. 265, Berlin 1937. — ³⁾ R. Suhrmann, Jubiläumsfestschrift der Technischen Hochschule Breslau, S. 457, 1935.

werden, eine um die *Anregungsenergie*, also um $h \cdot \nu_a$ (ν_a = Frequenz des anregenden spektralen Maximums) *größere* Energie besitzen als die durch das gleiche rote Licht ausgelösten Elektronen ohne vorherige Anregung. Wir haben daher in den folgenden Versuchen die *Strom-Spannungskurven* bei Rotbelichtung einiger in der vorangehenden Arbeit behandelter Photokathoden im Gegenfeld aufgenommen, und zwar einmal *ohne* vorhergehende Anregung, ein andermal *nach* vorhergehender Anregung mit dem Licht eines spektralen Maximums. Außerdem wurde in einem Falle (einer K-Kaliumhydrid-K-Kathode) untersucht, ob die angeregten Zentren im roten Teil des Spektrums eine Absorptionsbande besitzen, bzw. ob die *Empfindlichkeitskurve* der *angeregten* Kathode dort ein spektrales Maximum (des äußeren Photoeffektes) aufweist, wie nach unserer Deutung zu erwarten ist.

Bevor wir die Strom-Spannungskurven bei Rotbelichtung ermittelten, nahmen wir jedesmal die spektrale Empfindlichkeitskurve auf (vgl. die vorangehende Arbeit), aus der die Lage der Maxima entnommen wurde. Außerdem untersuchten wir die Stärke der *Ermüdung* bei den mit verschiedenen Alkalimetallen und Zwischensubstanzen hergestellten Kathoden.

2. Versuchsanordnung und Meßmethode.

Die verwendete Photozelle war die gleiche wie in der vorangehenden Arbeit. Sie besaß einen elektrisch *heizbaren Wolframdraht* als Anode, der vor Beginn der Messungen kurz geglüht wurde, während die Photozelle bereits auf tiefe Temperaturen (83 oder 20° abs.) eingekühlt war. Hierbei dampfte das adsorbierte Alkalimetall ab und die Anode war im sichtbaren und ultraroten Spektrum lichtelektrisch unempfindlich, so daß die im Gegenfeld aufgenommenen Strom-Spannungskurven nach Berührung der Volt-Abszisse keinen negativen Ast bei weiterer Vergrößerung der (negativen) Anodenspannung aufwiesen (vgl. Fig. 6 bis 12).

Bei Aufnahme der *Strom-Spannungskurven* im Gegenfeld lag die Kathode am Fadenelektrometer. Zur Messung der Photoströme diente die Kondensator-Nullmethode¹⁾, bei der das Elektrometer und damit die Kathode auf dem Erdpotential bleiben, da die Aufladung, während der eine bestimmte Zeit dauernden Belichtung, sofort kompensiert wird. Zwischen Kathode und Anode liegt deshalb stets das durch das Anodenpotential gegebene Potential, abgesehen vom Kontaktpotential, das während der Versuche ungeändert bleibt.

¹⁾ Vgl. Simon-Suhrmann. Lichtelektrische Zellen, S. 136, Berlin 1932.

Als *Lichtquelle* für die Aufnahme der Strom-Spannungskurven diente eine *rote Dunkelkammerlampe*, deren Emissionsmaximum bei der angewendeten Belastung bei $735\text{ m}\mu$ lag. Mit einer Caesiumzelle konnte unterhalb von $560\text{ m}\mu$ keine Aufladung größer als 1‰ der im Emissionsmaximum beobachteten gefunden werden. Die Messungen wurden mit möglichst geringer Lichtintensität und hoher Elektrometerempfindlichkeit ausgeführt, damit der Anregungszustand während der Messung möglichst wenig ausgelöscht wurde und der von dem roten Licht ausgelöste Elektronenstrom möglichst dem angeregten Zustand entsprach.

Vor jedem mit dem roten Licht erhaltenen Meßpunkt der „Strom-Spannungskurve im angeregten Zustand“ wurde die Kathodenoberfläche mit der anregenden Wellenlänge solange bestrahlt, bis ein bestimmter *Anregungszustand* erreicht war, wie man an dem von dem Anregungslicht ausgelösten Photostrom erkennen konnte. Als anregende Strahlung diente eine innerhalb eines spektralen Maximums der Empfindlichkeitskurve der Kathode liegende Quecksilberlinie. Zur Anregung mit der blauen Hg-Linie $435,8\text{ m}\mu$ verwendeten wir die Quecksilberlampe und das zugehörige Schottsche Filter. Bei Anregung mit den Hg-Linien $404,7$, $365,5$, $296,7\text{ m}\mu$ wurden die einzelnen mit dem Monochromator durch doppelte Zerlegung erhaltenen Spektrallinien benutzt; bei $350\text{ m}\mu$ das spektral zerlegte Licht einer Wolframbandlampe.

Die Aufnahme einer „*Strom-Spannungskurve im angeregten Zustand*“ ging nun in folgender Weise vor sich: Zuerst wurde mit dem anregenden Licht bestrahlt, bis ein bestimmter Anregungszustand erreicht war. Dann wurde die rote Dunkelkammerlampe bis zu einem Anschlag vor das Zellenfenster geschoben und der von dem roten Licht bei einem bestimmten Anodenpotential ausgelöste Elektronenstrom gemessen. Dann wurde in der gleichen Weise angeregt und der von dem roten Licht bei einem negativeren Anodenpotential ausgelöste Elektronenstrom bestimmt usw. Das Gegenpotential, bei dem die Strom-Spannungskurve in die Abszisse einmündete, ergab schließlich — bis auf das Kontaktpotential — die maximale Elektronenenergie. Um die *Änderung* der maximalen Energie der „Rot-Elektronen“ durch *Anregung* der Kathode bestimmen zu können, wurde in einem zweiten Versuch eine „*Strom-Spannungskurve im normalen Zustand*“, also ohne vorhergehende Anregung, aufgenommen.

Bei der Ermittlung der *Ermüdungskurven* wurde die Kathodenoberfläche hintereinander mit der anregenden Strahlung eines spektralen selektiven Maximums belichtet und zwischendurch zu bestimmten Zeiten das Elektrometer wenige (gemessene) Sekunden enterdet. Die hierbei

erfolgende Aufladung des dem Elektrometer parallelgeschalteten Kondensators wurde währenddem kompensiert. Die Kompensationsspannung und die Aufladezeit ergaben den relativen Photostrom.

3. Versuchsergebnisse.

a) *Anregungs-(Ermüdungs-)kurven.* Besonders charakteristisch für die von De Boer und Teves an $[\text{Ag}]\text{-Cs}_2\text{O}$ -, Cs-, Ag-Cs-Kathoden¹⁾ gefundene Ermüdungserscheinung ist nach diesen Autoren der *Wellenlängeneinfluß*, der sich darin äußert, daß die Empfindlichkeitsabnahme um so

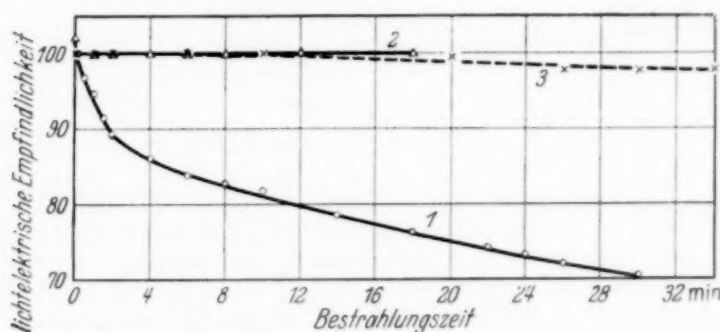


Fig. 1. Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit einer auf 83° abs. gekühlten K-KH-K-Kathode durch Bestrahlen.

Kurve 1: Gemessen bei $404,7 \text{ m}\mu$, bestrahlt mit $404,7 \text{ m}\mu$.

Kurve 2: Gemessen bei $296,7 \text{ m}\mu$, bestrahlt mit $296,7 \text{ m}\mu$.

Kurve 3: Gemessen bei $404,7 \text{ m}\mu$, bestrahlt mit $296,7 \text{ m}\mu$.

stärker ist, je kurzwelligeres Licht man zur Bestrahlung der Kathode verwendet. Im Gegensatz dazu konnte der von uns bei Abkühlung von K-Naphthalin-K-Kathoden beobachtete Anregungseffekt nur bei Bestrahlung mit dem Licht eines *selektiven Maximums* erhalten werden. Wir untersuchten daher zunächst, ob dies auch bei anderen zusammengesetzten Kathoden der Fall ist.

Fig. 1 zeigt das Ergebnis an einer K-KH-K-Kathode, in deren spektrales Maximum die Hg-Linie $404,7 \text{ m}\mu$ fiel, während $296,7 \text{ m}\mu$ im Minimum der Empfindlichkeit, also ganz außerhalb des Maximums lag. Da De Boer und Teves ihre Erscheinung auf in der Zwischenschicht haften gebliebene Elektronen zurückführen, weil sie eine Zunahme der Ermüdung mit wachsendem Elektronenstrom beobachteten, wählten wir in dem in Fig. 1 wiedergegebenen Versuch die Lichtintensitäten derart, daß die Elektronenströme bei Bestrahlung mit $404,7$ und $296,7 \text{ m}\mu$ dieselben waren. Man sieht, daß eine Empfindlichkeitsabnahme wiederum *nur* im spektralen Maximum

¹⁾ In der Bezeichnung von de Boer: $[\text{Ag}]$ bedeutet das Trägermetall; Zwischensubstanz ist Cs_2O mit eingelagerten Cs- und Ag-Atomen; Cs-Atome sind an der Oberfläche adsorbiert.

und nur bei Bestrahlung mit dessen Licht zu beobachten ist (Kurve 1 und 2). Bestrahlt man mit $296,7 \text{ m}\mu$, so nimmt die Empfindlichkeit bei $404,7 \text{ m}\mu$

nicht ab (Kurve 3). Die geringfügige scheinbare Abnahme ist auf das Meßlicht zurückzuführen.

Auch die übrigen in der vorangehenden Arbeit untersuchten zusammengesetzten Photokathoden ergaben eine Abnahme der Empfindlichkeit nur beim Bestrahlen mit dem Licht der spektralen Maxima. Diesen Zusammenhang erkennt man besonders deutlich an den mit *Naphthalin* behandelten *Caesium*kathoden. Wie man aus Fig. 8 (I)¹⁾ ersieht, ergab eine mit Naphthalin bedampfte

Cs-Oberfläche nur ein spektrales Maximum bei $294 \text{ m}\mu$. Die Ermüdungskurve in Fig. 2a zeigt nun beim Bestrahlen mit $296,7 \text{ m}\mu$ ein schwache (Kurve 1), mit $350 \text{ m}\mu$ dagegen keine merkbare Anregung (Kurve 2) bei den entsprechenden Wellenlängen. In Fig. 9 (I) tritt nach dem Aufdampfen von Caesium das Maximum bei $294 \text{ m}\mu$ wesentlich steiler hervor, und gleichzeitig entsteht

ein neues Maximum bei $349 \text{ m}\mu$. Entsprechend fällt die mit $296,7 \text{ m}\mu$ erhaltene Anregungskurve in Fig. 2b jetzt wesentlich steiler ab (Kurve 1)

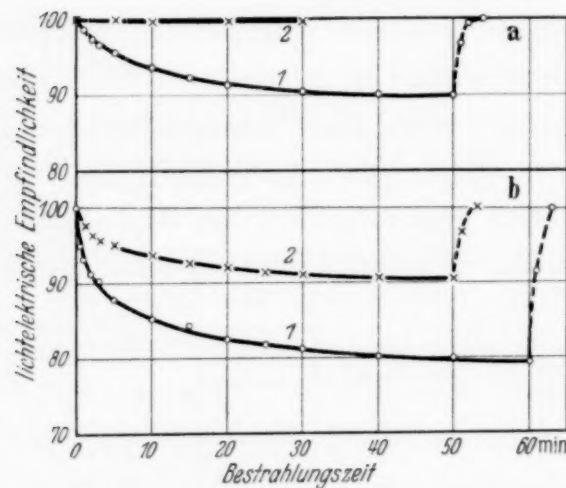


Fig. 2. Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit einer auf 83° abs. gekühlten Cs-Naphthalin-Kathode (a) und einer auf 83° abs. gekühlten Cs-Naphthalin-Cs-Kathode (b) bei $296,7 \text{ m}\mu$ (Kurve 1) und $350 \text{ m}\mu$ (Kurve 2) beim Bestrahlen mit der entsprechenden Wellenlänge. Gleiche anfängliche Photoströme bei beiden Wellenlängen. Gestrichelt: Empfindlichkeitszunahme durch Rotbestrahlung.

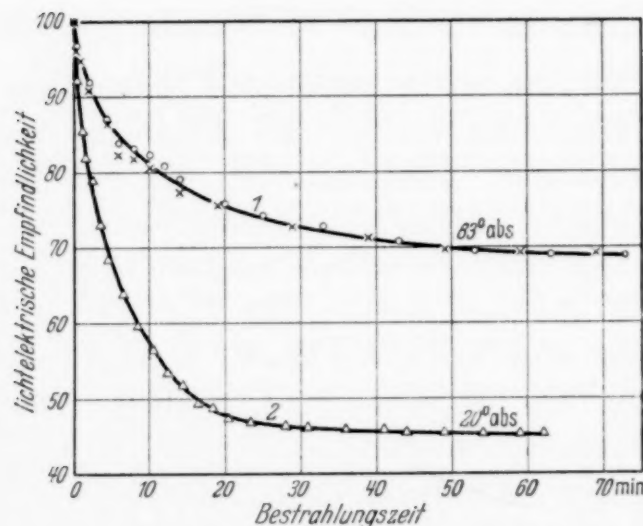


Fig. 3. Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit bei $404,7 \text{ m}\mu$ einer auf 83° abs. (Kurve 1) und auf 20° abs. (Kurve 2) gekühlten K-K H-K-Kathode beim Bestrahlen mit $404,7 \text{ m}\mu$. Gleiche Lichtintensitäten; Verhältnis der anfänglichen Photoströme $i_{20^\circ}/i_{83^\circ} = 1,24$.

¹⁾ Mit (I) soll im folgenden die vorangehende Arbeit bezeichnet werden.

und die Bestrahlung mit 350 m μ ergibt eine deutliche Empfindlichkeitsabnahme (Kurve 2) auch bei dieser Wellenlänge. Beim Aufdampfen von Naphthalin auf die Cs-Naphthalin-Cs-Kathode verschwinden die beiden Maxima [Fig. 10 (I)] und es ist auch keine Ermüdung mehr zu beobachten.

Während der angeregte Zustand von eingekühlten K-Naphthalin-K-Kathoden erhalten blieb, wenn sie auf 83° abs. belassen wurden, nahm die Empfindlichkeit angeregter K-KH-K-Kathoden bei 83° abs. mit der Zeit wieder etwas zu; offenbar genügten in diesem Falle die Wärmestöße, um die angeregten Zentren wieder in den Normalzustand überzuführen. Aus diesem Grunde fällt die bei 83° abs. gemessene Anregungskurve in Fig. 3 (Kurve 1) weniger steil ab als die bei 20° abs. aufgenommene. Der Endwert dem sich Kurve 1 annähert, ist dann erreicht, wenn die Zahl der in der Zeiteinheit neu angeregten Zentren gleich der Zahl der in der Zeiteinheit durch Wärmestöße wieder ausgelöschten Zentren ist. In Kurve 2 dagegen bedeutet der Endwert (i_{∞}), daß alle anregbaren Zentren auch angeregt sind. Wie Suhrmann und Dempster zeigten, kann die Abhängigkeit des Photostromes i von der Bestrahlungszeit t in diesem Falle durch die Beziehung

$$i - i_{\infty} = (i_0 - i_{\infty}) \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (1)$$

dargestellt werden, in der i_0 der Anfangsstrom ist. Wird also die Anregung nicht z. T. durch Wärmestöße wieder aufgehoben, so muß $\log(i - i_{\infty})$ linear mit t abfallen. Wie Fig. 4 erkennen läßt, trifft dies bei der bei 20° abs. gemessenen Anregungskurve auch zu, während sich $\log(i - i_{\infty})$ in der bei 83° abs. gemessenen Ermüdungskurve besser durch eine gekrümmte Kurve als Funktion von t darstellen läßt.

b) Ermittlung der Anregungsenergie aus der Zunahme des Maximalpotentials der durch langwelliges Licht ausgelösten Elektronen. Werden die

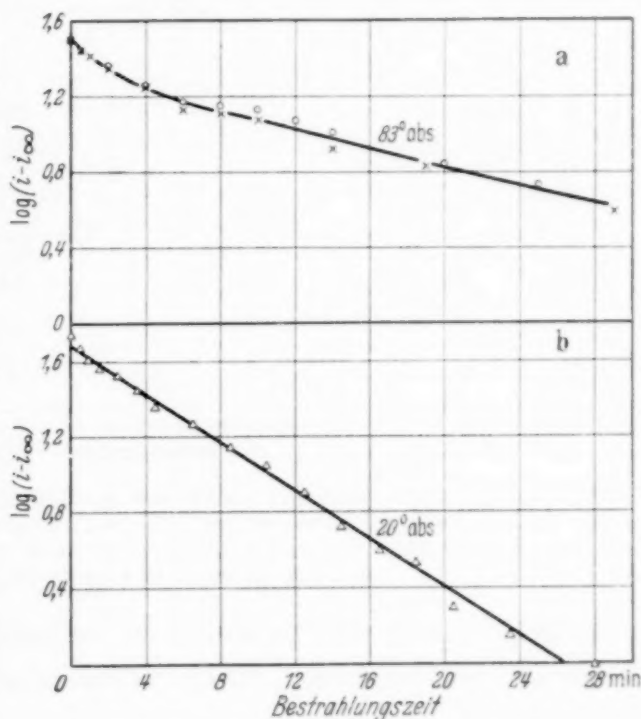


Fig. 4. Logarithmische Darstellung der Kurven in Fig. 3 nach Gleichung (1).

Kurve 1: $i_{\infty} = 68,9$; Kurve 2: $i_{\infty} = 45,3$.

durch Bestrahlung mit dem Licht eines selektiven spektralen Maximums angeregten Zentren durch auslöschende langwellige Belichtung wieder in den Normalzustand versetzt, so sollte die Anregungsenergie an die bei der auslöschenden Belichtung zusätzlich emittierten Elektronen durch einen *Stoß zweiter Art* weitergegeben und die maximale Energie der bei langwelliger Belichtung emittierten Elektronen um die Anregungsenergie *vergrößert* werden. Um diese Folgerung zu prüfen, ermittelten wir bei einer

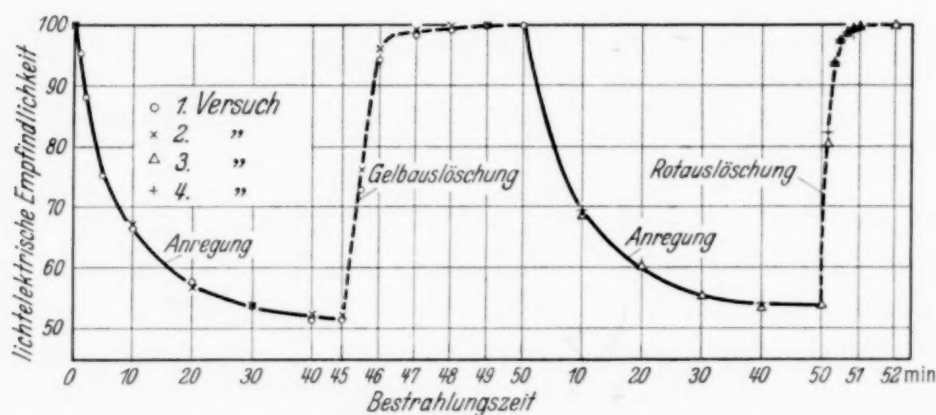


Fig. 5. *Ausgezogen*: Anregung einer auf 83° abs. gekühlten Na-NaH-Na-Kathode durch Bestrahlen mit der Hg-Linie $365,5\text{ m}\mu$, gemessen bei $365,5\text{ m}\mu$. Gleiche Lichtintensität beim 1. und 2. sowie beim 3. und 4. Versuch. *Gestrichelt*: Auslöschung durch Bestrahlen mit der Hg-Linie $577,9\text{ m}\mu$, bzw. mit rotem Licht; gemessen mit $365,5\text{ m}\mu$.

größeren Anzahl von Kathoden die Strom-Spannungskurve im Gegenfeld für langwellige Belichtung, und zwar einmal *ohne*, ein andermal *mit* vorhergehender Anregung der Kathode.

Die Fig. 6, 7 und 8 enthalten zunächst die an hydrierten Natrium-Kalium- und Caesiumkathoden im Gegenfeld bei Gelb- bzw. Rotbelichtung aufgenommenen Strom-Spannungskurven, und zwar nur den untersten Teil, dessen Berührungspunkt mit der Voltabszisse das Maximalpotential V_m ergibt.

Als auslöschende langwellige Strahlung benutzten wir im allgemeinen, wie oben erwähnt, das Licht einer roten Dunkelkammerlampe. Nur im Falle der Na-NaH-Na-Kathode, deren Empfindlichkeit im Roten für die genauere Ermittlung der Strom-Spannungskurve im *unangeregten* Zustand nicht ausreicht, verwendeten wir die *gelbe* Hg-Linie $577,9\text{ m}\mu$. Daß deren Strahlung die Anregung auszulöschen vermochte, zeigt Fig. 5, die außerdem erkennen läßt, wie gut die Anregungskurve und damit der Anregungszustand bei Konstanthaltung der Intensität des anregenden Lichtes zu reproduzieren ist. Wurde also die Kathode vor der Aufnahme jedes Meßpunktes der „Strom-Spannungskurve im angeregten Zustand“ gleich lange mit konstant bleibender Strahlung des spektralen Maximums angeregt,

so war jedesmal mit der Entstehung derselben Anzahl angeregter Zentren zu rechnen. Für die Auslöschung durch gelbes Licht sind bei dem Versuch in Fig. 5 etwa 4 Minuten, für die Rotauslöschung 1,5 Minuten erforderlich.

Für das Maximalpotential V_m gilt die Beziehung

$$V_m \cdot e_0 = h \cdot \nu - \Phi_K \cdot e_0 - V_{K,A} \cdot e_0, \quad (2)$$

in der ν die Frequenz des die Elektronen auslösenden Lichtes, Φ_K das Austrittspotential der Kathode und $V_{K,A}$ das Kontaktpotential der Kathode gegen die Anode bedeuten. Da

$$V_{K,A} = -(\Phi_K - \Phi_A) \quad (3)$$

ist, erhält man

$$V_m \cdot e_0 = h \cdot \nu - \Phi_A \cdot e_0. \quad (4)$$

Die Maximalenergie der ausgelösten Elektronen ist also

außer von der Frequenz des auslösenden Lichtes nur von dem Austrittspotential Φ_A der Anode abhängig. Sollte sich das Austrittspotential der Kathode durch die Anregung mit dem Licht des spektralen Maximums ändern, so hat dies auf V_m keinen Einfluß.

Im folgenden wollen wir unter V_m^* das im *angeregten*, unter V_m das im *normalen* Zustand bei Belichtung mit der Frequenz ν erhaltene Maximalpotential verstehen. Dann sollte nach unseren obigen Überlegungen gelten

$$\Delta V_m \equiv V_m^* - V_m = \frac{h \cdot \nu_a}{e_0} = \frac{h \cdot 3 \cdot 10^{10}}{e_0} \cdot \frac{1}{\lambda_a}, \quad (5)$$

wenn ν_a die Frequenz, λ_a die Wellenlänge des anregenden Lichtes bedeuten. Für die zur Anregung benutzten Wellenlängen ergeben sich daher als ΔV_m -Werte:

λ_a	435,8 m μ	404,7 m μ	365,5 m μ	350 m μ	296,7 m μ
ΔV_m	2,83 Volt	3,05 Volt	3,38 Volt	3,53 Volt	4,16 Volt

Da das spektrale Maximum der Na-NaH-Na-Kathode, wie man aus Fig. 2 (I) und Tabelle 1 (I) entnimmt, bei 83° abs. bei 359 m μ liegt, wurde diese Kathode mit der Hg-Linie 365,5 m μ angeregt. Wie man aus Fig. 6 erkennt, wird V_m hierdurch von $V_m = 0,15$ bis $V_m^* = 3,50$ Volt, also um

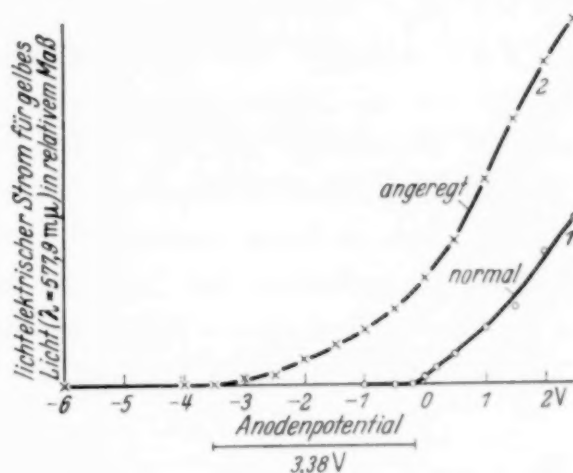


Fig. 6. Strom-Spannungskurven im Gegenfeld einer auf 83° abs. gekühlten Na-NaH-Na-Kathode bei Belichtung mit $\lambda = 577,9 \text{ m}\mu$. Kurve 1: Ohne vorhergehende Anregung. Kurve 2: Nach vorhergehender Anregung durch Bestrahlung mit der Hg-Linie 365,5 m μ .

$\Delta V_m = 3,35$ Volt verschoben, was mit dem Wert 3,38 Volt der obigen Tabelle innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

Die K-KH-K-Kathode, deren spektrales Maximum bei 83° abs. bei $416 \text{ m}\mu$ liegt [vgl. Fig. 3 (I) und Tabelle 1 (I)] wurde mit der Hg-Linie $435,8 \text{ m}\mu$ angeregt; die Cs-CsH-Cs-Kathode, deren spektrales Maximum bei 83° abs. bei $345 \text{ m}\mu$ gefunden wurde [vgl. Fig. 5 (I) und Tabelle 1 (I)], mit der Wellenlänge $350 \text{ m}\mu$, unter Benutzung einer Wolframlampe mit Quarzfenster. Auch bei diesen beiden Kathoden sind die beobachteten und berechneten ΔV_m -Werte innerhalb der Fehlergrenzen dieselben, wie Fig. 7 und 8 zeigen.

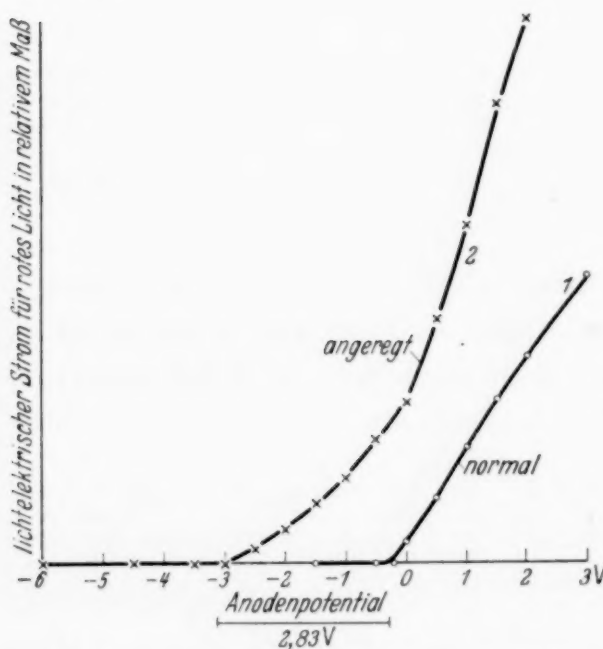


Fig. 7. Strom-Spannungskurven im Gegenfeld einer auf 83° abs. gekühlten K-KH-K-Kathode bei Belichtung mit rotem Licht. Kurve 1: Ohne vorhergehende Anregung. Kurve 2: Nach vorhergehender Anregung durch Bestrahlung mit der Hg-Linie $435,8 \text{ m}\mu$.

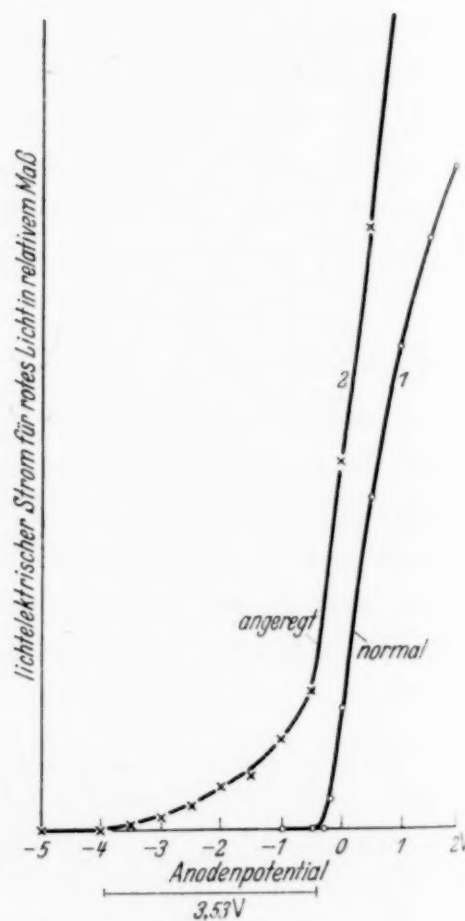


Fig. 8. Strom-Spannungskurven im Gegenfeld einer auf 83° abs. gekühlten Cs-CsH-Cs-Kathode bei Belichtung mit rotem Licht. Kurve 1: Ohne vorhergehende Anregung. Kurve 2: Nach vorhergehender Anregung durch Bestrahlung mit $350 \text{ m}\mu$.

Der Wert von V_m , der nach Gleichung (4) bei demselben r nur von Φ_A abhängen sollte, ist übrigens bei allen drei Kathoden fast der gleiche. Er nimmt von Na zu K, zu Cs um wenige Zehntel Volt zu, entsprechend einer Verringerung des Austrittspotentials der Wolframdrahtanode, auf der sich wahrscheinlich noch einzelne Alkaliatome befanden, die das Austrittspotential der Anode ein wenig, von K zum Cs zunehmend, herabsetzten.

Von besonderem Interesse waren die Kathoden mit *Naphthalin*-Zwischenschichten, da bei ihnen zwei spektrale Maxima auftreten. Man mußte also bei derselben Kathode, je nachdem, ob man mit dem Licht des langwelligen oder des kurzwelligen Maximums anregte, zwei verschiedene ΔV_m -Werte beobachten. Die Fig. 9 bis 12 lassen erkennen, daß dies in der Tat der Fall war.

Fig. 9 erhielten wir an der Na-Naphthalin-Na-Kathode, deren Empfindlichkeitskurve aus Fig. 6 (I), Kurve 2 zu sehen ist. Ihre Maxima

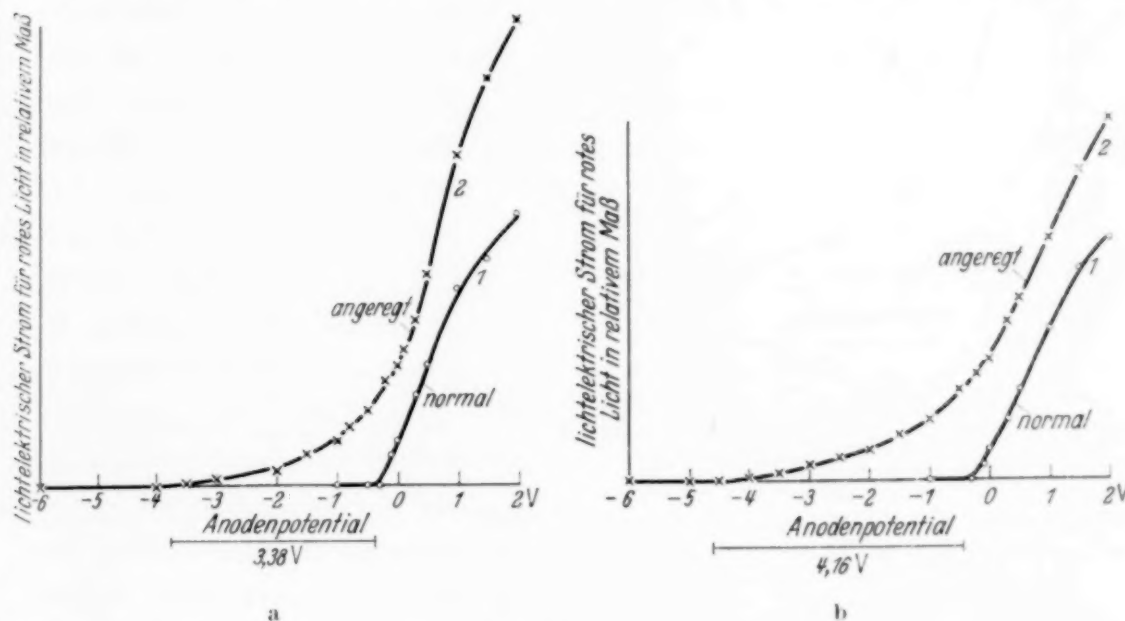


Fig. 9. Strom-Spannungskurven im Gegenfeld einer auf 83° abs. gekühlten Na-Naphthalin-Na-Kathode bei Belichtung mit rotem Licht. Kurve 1: Ohne vorhergehende Anregung. Kurve 2: Nach vorhergehen der Anregung durch Bestrahlung mit der Hg-Linie $365,5 \text{ m}\mu$ (Fig. 9a) bzw. $296,7 \text{ m}\mu$ (Fig. 9b).

liegen bei Zimmertemperatur bei 349 und $291 \text{ m}\mu$. Die Kathode konnte daher mit den Hg-Linien $365,5$ und $296,7 \text{ m}\mu$ angeregt werden. Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten ΔV_m -Werten ist sehr gut, wie Fig. 9a und 9b zeigen. Die V_m -Werte der Kathode im normalen Zustand sind die gleichen.

Fig. 10 wurde an der K-Naphthalin-K-Kathode aufgenommen, deren Empfindlichkeitskurve bei Zimmertemperatur Fig. 13 (I) wiedergibt. Ihr langwelliges Maximum liegt bei $400 \text{ m}\mu$. Sie wurde deshalb mit der Hg-Linie $404,7 \text{ m}\mu$ angeregt. Der beobachtete und der berechnete ΔV_m -Wert stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein, wie man aus Fig. 10 ersieht.

Die K-Naphthalin-K-Kathode der Fig. 11 hatte die in Fig. 14 (I) abgebildete Empfindlichkeitskurve, also spektrale Maxima bei 420 und $294 \text{ m}\mu$ bei Zimmertemperatur. Wir regten sie mit den Hg-Linien $435,8$

und 296,7 m μ an und erhielten trotz der verhältnismäßig großen Unterschiede der Anregungsenergien mit den berechneten übereinstimmende

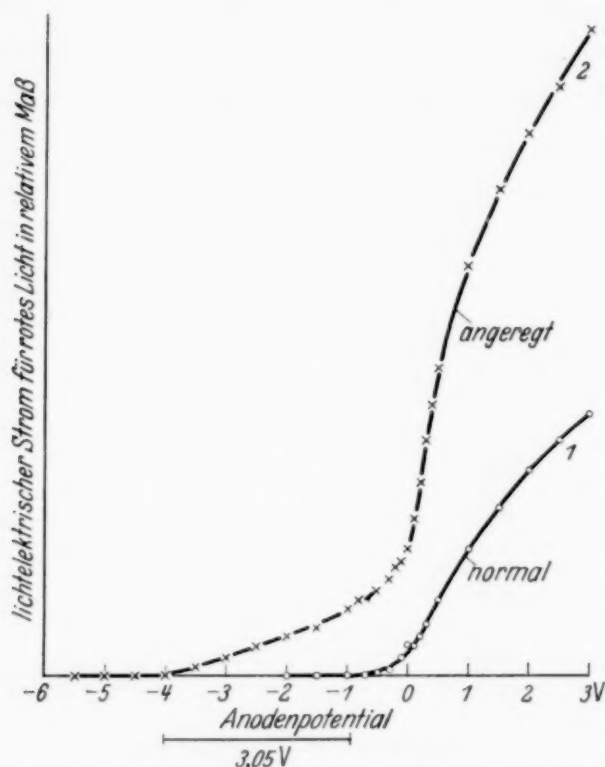


Fig. 10. Strom-Spannungskurven im Gegenfeld einer auf 83° abs. gekühlten K-Naphthalin-K-Kathode bei Belichtung mit rotem Licht. Kurve 1: Ohne vorhergehende Anregung. Kurve 2: Nach vorhergehender Anregung durch Bestrahlung mit der Hg-Linie 404,7 m μ .

ΔV_m -Werte (Fig. 11 a und 11 b). Die V_m -Werte der unangeregten Kathode sind innerhalb der Fehlergrenzen dieselben.

Die Empfindlichkeitskurve der Cs-Naphthalin-Cs-Kathode in Fig. 12 ist aus Fig. 9 (I) zu ersehen. Ihre Maxima liegen bei 83° abs. bei 343 und 294 m μ . Die Kathode wurde mit 350 und 296,7 m μ angeregt. Auch in diesem Falle stimmen die gemessenen und berechneten ΔV_m -Werte und ebenso die beiden V_m -Werte der Kathode im normalen Zustand untereinander überein, wie Fig. 12 a und 12 b erkennen lassen. Die Versuchsergebnisse ¹⁾ zeigen also durchweg, daß bei

den untersuchten Kathoden die Anregungsenergie auf die bei langwelliger (auslöschender) Bestrahlung emittierten Elektronen übergeht.

c) *Empfindlichkeitskurve einer angeregten K-KH-K-Kathode.* Da die Auslöschung der Anregung durch Bestrahlung mit langwelligem Licht mit der Emission *zusätzlicher Elektronen* verbunden ist, erfährt die Kathodenoberfläche durch die Anregung eine Empfindlichkeitszunahme im langwelligen Spektralgebiet. Es ist also zu erwarten, daß die anregungsfähigen Zentren im angeregten Zustand im langwelligen Spektralgebiet eine Absorptionsbande besitzen, der ein *spektrales Maximum* in der lichtelektrischen Empfindlichkeitskurve der *angeregten* Kathode entsprechen sollte. Wir haben daher diese Kurve für eine K-KH-K-Kathode bis ins kurzwellige Ultrarot verfolgt und in der Tat ein solches Maximum gefunden. Die ver-

¹⁾ An den Kathoden mit Anthracen-Zwischenschichten der vorangehenden Arbeit konnten wir die Strom-Spannungskurven bei Rotbelichtung im unangeregten Zustand nicht messen, da die Empfindlichkeit dieser Kathoden zu klein war.

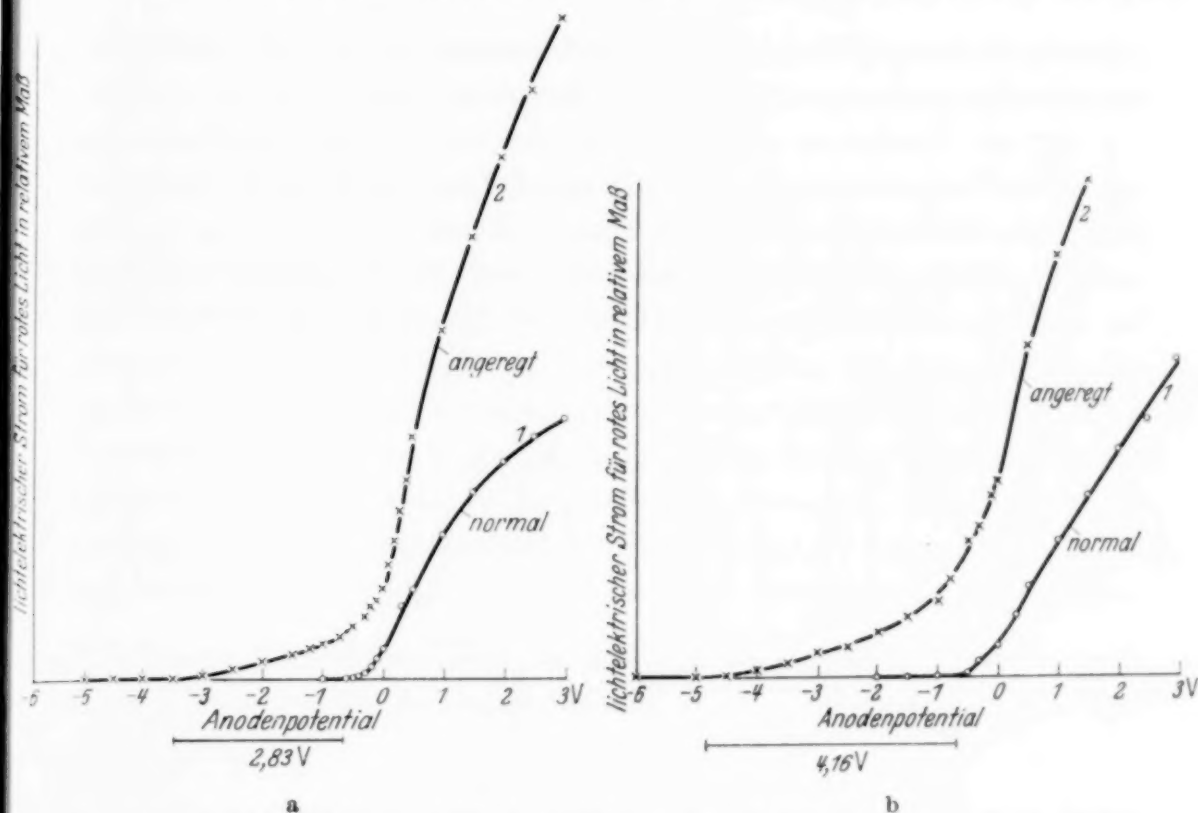


Fig. 11. Strom-Spannungskurven im Gegenfeld einer auf 83° abs. gekühlten K-Naphthalin-K-Kathode bei Belichtung mit rotem Licht. Kurve 1: Ohne vorhergehende Anregung. Kurve 2: Nach vorhergehender Anregung durch Bestrahlung mit der Hg-Linie $435,8 \text{ m}\mu$ (Fig. 11a) bzw. $296,7 \text{ m}\mu$ (Fig. 11b).

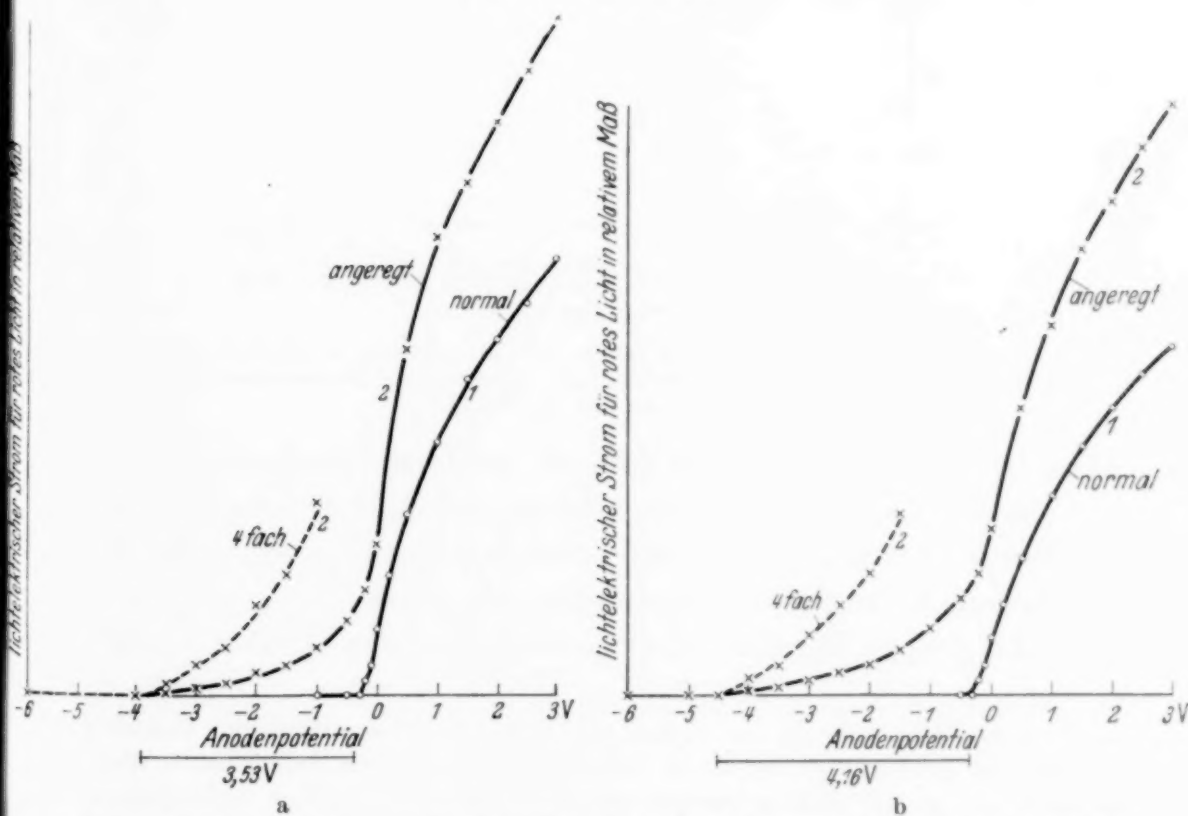


Fig. 12. Strom-Spannungskurven im Gegenfeld einer auf 83° abs. gekühlten Cs-Naphthalin-Cs-Kathode bei Belichtung mit rotem Licht. Kurve 1: Ohne vorhergehende Anregung. Kurve 2: Nach vorhergehender Anregung durch Bestrahlung mit $350 \text{ m}\mu$ (Fig. 12a) bzw. $296,7 \text{ m}\mu$ (Fig. 12b).

wendete Kathode war für unsere Zwecke besonders geeignet, weil sie im normalen Zustand nur *ein* spektrales Maximum aufweist ¹⁾.

Für die Ermittlung der Intensität des auffallenden Lichtes im Rot und Ultrarot benutzten wir eine Thermosäule an Stelle einer Vergleichszelle. Als Lichtquelle diente eine Wolframlampe.

Die erhaltene Empfindlichkeitskurve der auf 83° abs. gekühlten Kathode im normalen und angeregten Zustand gibt Fig. 13 wieder. Vor der Auf-

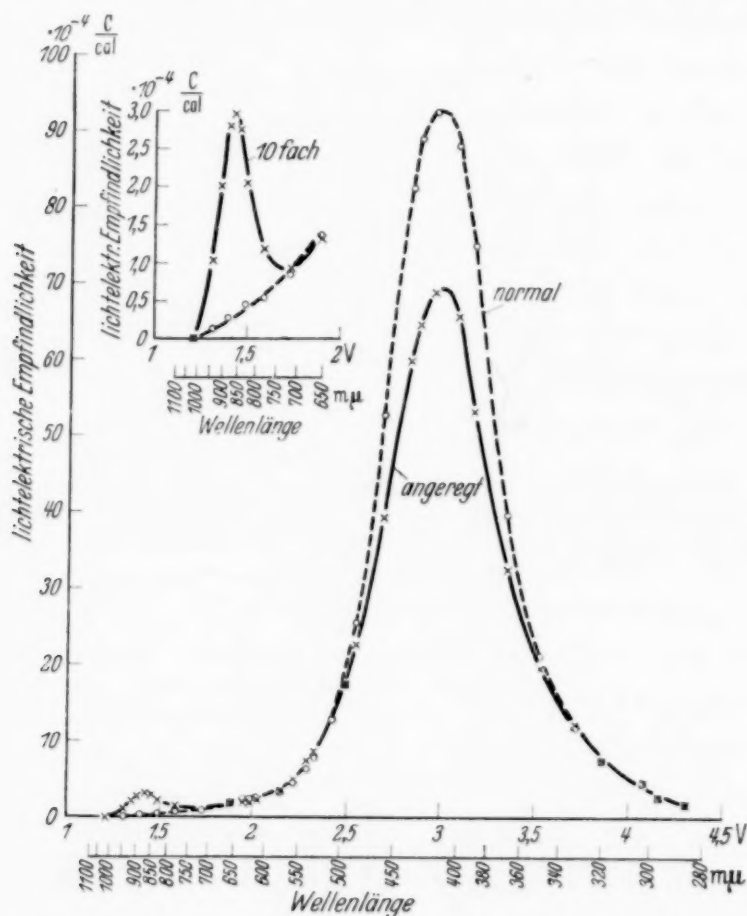


Fig. 13. Spektrale Empfindlichkeitskurve einer auf 83° abs. gekühlten K-KH-K-Kathode im angeregten Zustand (nach Bestrahlung mit der Hg-Linie 435,8 mμ) und im normalen Zustand (nach Ausleuchtung mit rotem Licht).

nahme der „Kurve im angeregten Zustand“ wurde die Oberfläche 40 Minuten lang mit dem Licht der Hg-Linie 435,8 mμ bestrahlt, vor der Ermittlung der „Kurve im normalen Zustand“ wurde sie 5 Minuten lang (an der Stelle des Maximums nach jedem Meßpunkt) mit rotem Licht ausgeleuchtet. Man sieht, daß die Empfindlichkeit an der Stelle des spektralen Maximums

¹⁾ Außerdem war sie im Roten verhältnismäßig empfindlich, vermutlich weil der bei der Herstellung durch das Palladiumröhrchen diffundierte Wasserstoff aus den in der vorangehenden Arbeit erwähnten Gründen nicht ganz rein war. Für unsere Zwecke war dies belanglos.

bei 416 m μ (2,97 Volt) durch die Anregung absinkt und daß dafür bei 869 m μ (1,42 Volt) ein *neues* Maximum entsteht, das der Absorptionsbande der angeregten Zentren im Ultrarot entspricht.

Dieser Befund zeigt wiederum deutlich, daß die Anregung der gekühlten zusammengesetzten Photokathoden durch Bestrahlung mit dem Licht des spektralen selektiven Maximums sehr verschieden ist von den von De Boer und Teves gefundenen Ermüdungserscheinungen der auf Zimmertemperatur befindlichen, mit adsorbierten Caesiumatomen versehenen Salzsichten. Während derartige Kathoden eine *Abnahme* der Empfindlichkeit an der langwelligen Grenze und eine damit verbundene Erhöhung der Austrittsarbeit bei Ermüdung aufweisen, erfährt die Empfindlichkeit der von uns untersuchten Kathoden an der langwelligen Grenze und besonders im Ultrarot durch die anregende Bestrahlung eine Zunahme.

Für die Unterstützung dieser und der vorangehenden Arbeit durch die Bewilligung eines Sachkredits danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Breslau, Physikal.-Chem. Institut der Techn. Hochschule u. d. Univ.

Die durch Elektronenstreuung im Objekt verursachten Abbildungsfehler des Elektronenmikroskops und ihr Verhältnis zueinander.

Von Manfred von Ardenne.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 8. September 1938.)

Die räumliche Streuung von Elektronen in organischen Objektschichten. Streufehler, Kontrasterkennbarkeit und mittlere Objektebentiefe. Vergleich von Streufehler und chromatischem Abbildungsfehler. Zusammenfassung.

Die räumliche Streuung von Elektronen in organischen Objektschichten.

Der Vorgang der räumlichen Streuung der Elektronen in der Objektschicht

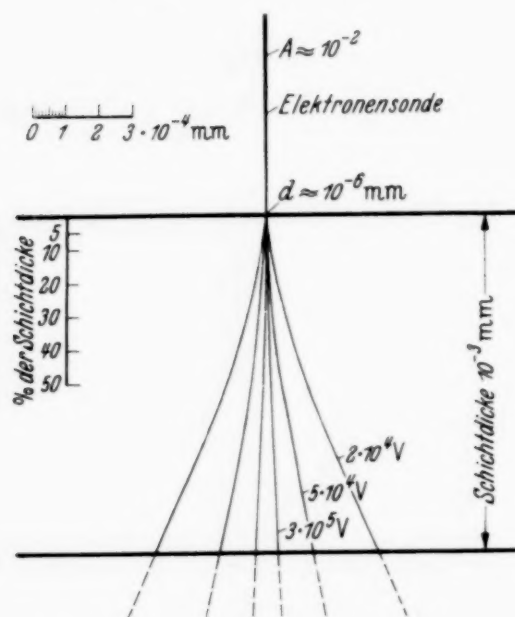


Fig. 1. Die räumliche Elektronenstreuung in einem homogenen, organischen Präparat von 10^{-3} mm Dicke. (Schematische maßstäbliche Darstellung; berechnet für Kohlenstoff.)

ist von grundsätzlicher Bedeutung bei der Untersuchung innerer Objektschichten mit Hilfe von Elektronenstrahlen¹⁾. Der hierdurch bedingte Abbildungsfehler bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung von Objektschnitten soll durch die maßstäbliche Darstellung Fig. 1 veranschaulicht werden. Die mittlere räumliche Streuung ist hier für drei verschiedene Voltgeschwindigkeiten berechnet. Bei 50 kV Elektronengeschwindigkeit liegt die Apertur der Streuung in einem homogenen, organischen Präparat nach Durchlaufen von 10 bis 20 % der Objektdicke in der Größenordnung von 0,1. Die Grenze für das Auflösungsvermögen kann daher unter diesen Verhältnissen und in dem angegebenen Objektiefenbereich zu etwa 10 % der Entfernung zwischen Objektoberfläche und der zu untersuchenden Objektebene im Innern (Objektebentiefe) abgeschätzt werden. Mit einem Auflösungsvermögen von 10^{-5} mm wird man daher mit Elektronen der genannten Geschwindigkeit immer nur 10^{-4} mm tief in organische Präparate hineinsehen können. Damit der ganze von der

ist von grundsätzlicher Bedeutung bei der Untersuchung innerer Objektschichten mit Hilfe von Elektronenstrahlen¹⁾. Der hierdurch bedingte Abbildungsfehler bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung von Objektschnitten soll durch die maßstäbliche Darstellung Fig. 1 veranschaulicht werden. Die mittlere räumliche Streuung ist hier für drei verschiedene Voltgeschwindigkeiten berechnet. Bei 50 kV Elektronengeschwindigkeit liegt die Apertur der Streuung in einem homogenen, organischen Präparat nach Durchlaufen von 10 bis 20 % der Objektdicke in der Größen-

¹⁾ M. v. Ardenne, ZS. f. Phys. **108**, 338, 1938, Abschn. V.

Objektschicht erfüllte Raum mit dem Auflösungsvermögen des erwähnten Beispiels untersucht werden kann, dürfte die Objektschicht nur $2 \cdot 10^{-4}$ mm dick sein, denn bei in Richtung der Mikroskopachse völlig symmetrischer Ausgestaltung des Objektträgers kann das Objekt wahlweise von der einen und von der anderen Seite untersucht werden.

Selbst mit den besten gebräuchlichen Mikrotomen und Mikrotommessern gelang es bisher kaum, die Dicke organischer Schnitte unter 10^{-3} mm zu senken. Erst bei eigens den kleinen Bildfeldformaten der Elektronenmikroskope angepaßten, neuen vom Verfasser entwickelten Schneidmethoden und Schneidevorrichtungen kann mit systematisch erzielbaren Schnittdicken von 2 bis $5 \cdot 10^{-4}$ mm gerechnet werden.

Streufehler, Kontrasterkennbarkeit und mittlere Objektebentiefe. In der eingangs zitierten Arbeit hat der Verfasser berechnet, daß in einer homogenen Objektschicht die kleinsten mit ausreichendem Kontrast erkennbaren Dickenunterschiede etwa 10% der Objektdicke betragen. Hierdurch ist eine mittlere Mindesttiefe der zu untersuchenden Objektzone festgelegt, denn der vorstehende Satz besagt, daß die Objektstruktur, soll sie erkennbar sein, mindestens eine Dicke von 10% des Objektschnittes aufweisen muß.

Wie weit hinreichend scharfe und zugleich hinreichend kontrastreiche Abbildungen der Strukturen möglich sind, hängt von der Voltgeschwindigkeit der Elektronen und der schon erwähnten dünnsten Objektdicke ab. Die mit Rücksicht auf die Kontrastverhältnisse gegebene Mindesttiefe der mittleren Objektebene sollte bei einer großen Anzahl von Objekten von 10% auf 5% und weniger gesenkt werden können, wenn eine künstliche Verstärkung der Dichteunterschiede im Objekt durch Färbung mit Metallsalzen hoher Dichte Verwendung findet.

Die absolute Größe des Abbildungsfehlers durch räumliche Elektronenstreuung in Abhängigkeit von der mittleren Objektebentiefe ist für organische Präparate und verschiedene Voltgeschwindigkeiten der Elektronen aus der Darstellung Fig. 2 zu entnehmen. In der gleichen Darstellung sind auch die zugeordneten Streuwinkel eingetragen, die sowohl für die Intensitätsverhältnisse bei dem Übermikroskop nach Ruska-von Borries, als auch bei dem Elektronen-Rastermikroskop des Verfassers von hoher Bedeutung sind.

Vergleich von Streufehler und chromatischem Abbildungsfehler. Nicht nur der Fehler durch die räumliche Elektronenstreuung an den Atomkernen des Objektes, sondern auch der chromatische Abbildungsfehler durch die Geschwindigkeitsstreuung der Elektronen an den Atomelektronen ist mit

der Dicke der Objektschicht verknüpft. Daher ist es naheliegend, die Größe der beiden Fehler bei gleicher Objektschicht unter verschiedenen Verhältnissen zu vergleichen. Ein solcher Vergleich verdient deswegen be-

sonderes Interesse, weil durch ihn der Anwendungsbereich des ohne chromatischen Abbildungsfehler arbeitenden Elektronen-Raster-

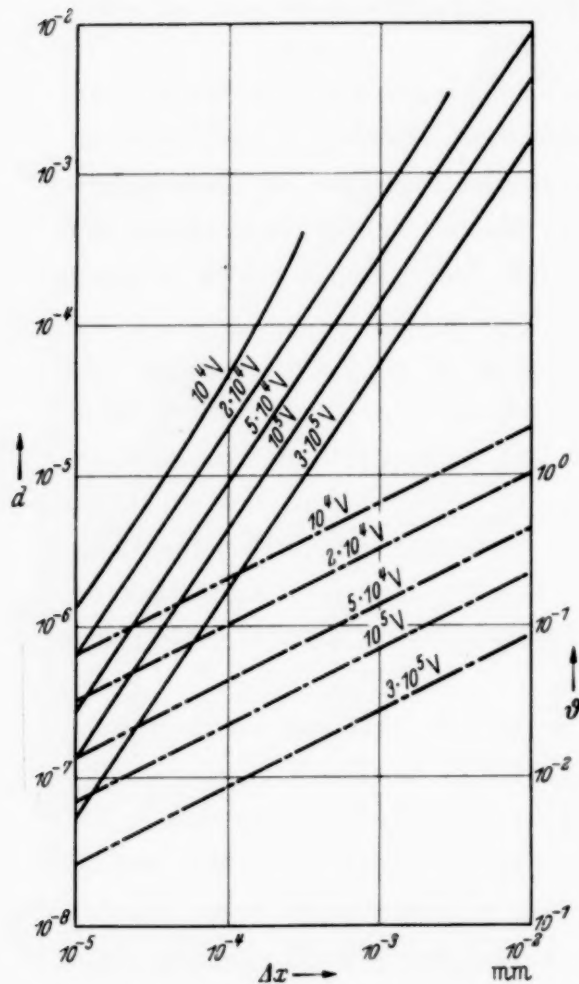


Fig. 2. Auflösungsvermögen (d) und Streuwinkel (ϑ) als Funktion der Schichtdicke für organische Präparate (Kohlenstoff). Berechnet für Vielfachstreuung (Bothe).

$$- - - : \vartheta = \frac{8}{U} \cdot \frac{U + 511}{U + 1022} Z \sqrt{\frac{\rho \cdot \Delta x}{A}},$$

Δx = Schichtdicke (10^{-3} mm),
 U (kV),
 Z = Ordnungszahl (= 6),
 ρ = Dichte (= 1),
 A = Atomgewicht (= 12),
 — : $d = 2 \Delta x \cdot \operatorname{tg} \vartheta$.

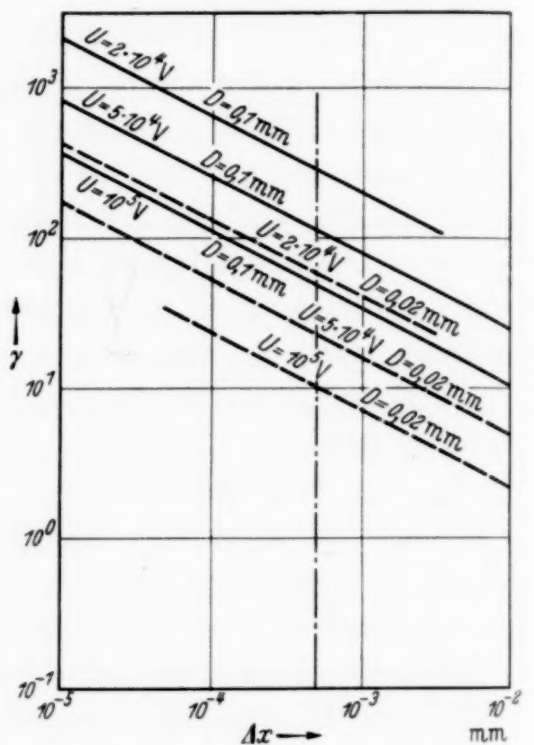


Fig. 3. Verhältnis des chromatischen Fehlers zum Streufehler als Funktion der Schichtdicke für 5% Objektebentiefe. Berechnet für Aluminium und Vielfachstreuung (Bothe).

$$\gamma = \frac{d_{\text{Chrom}}}{d_{\text{Streu}}} = 2 \cdot 10^4 \frac{D}{\sqrt{\Delta x}} \cdot \frac{1}{U} \cdot \frac{U + 1022}{U + 511},$$

Δx = Schichtdicke (10^{-3} mm),
 D = Wirksame Objektöffnung (mm),
 U (kV).

mikroskops¹⁾ gekennzeichnet wird. Das Rastermikroskop wird nur unter solchen praktischen Verhältnissen dem genannten Übermikroskop über-

¹⁾ M. v. Ardenne, ZS. f. Phys. **109**, 553, 1938; ZS. f. techn. Phys. **19**, 1938, im Druck. (Vortrag Baden-Baden, 16. September 1938.)

legen sein können, wo der chromatische Abbildungsfehler größer als der Streufehler ist.

Das Verhältnis der beiden Fehler zueinander:

$$\gamma = \frac{d_{\text{Chrom}}}{d_{\text{Streu}}}$$

ist in den Fig. 3, 4 und 5 für 5, 10 und 20% mittlerer Objektebenentiefe berechnet. Die Ausrechnung erfolgte für Aluminium und Vielfachstreuung,

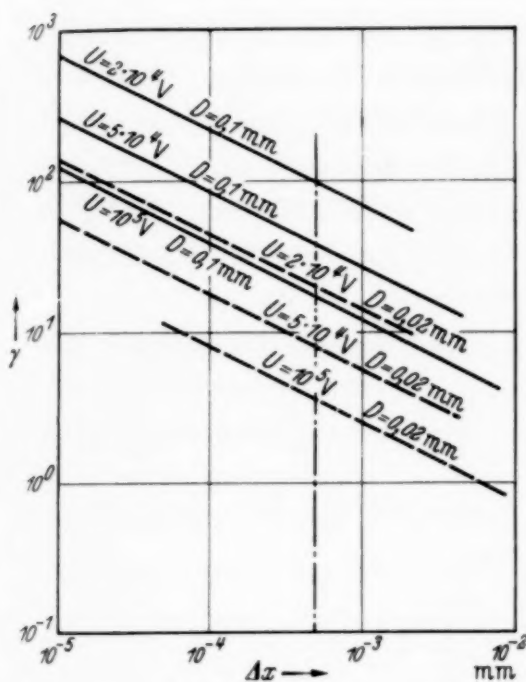


Fig. 4. Verhältnis des chromatischen Fehlers zum Streufehler als Funktion der Schichtdicke für 10% Objektebenentiefe. Berechnet für Aluminium und Vielfachstreuung (Bothe).

$$\gamma = \frac{d_{\text{Chrom}}}{d_{\text{Streu}}} = 7200 \frac{D}{\sqrt{\Delta x}} \cdot \frac{1}{U} \cdot \frac{U + 1022}{U + 511},$$

Δx = Schichtdicke (10^{-3} mm),

D = Wirksame Objektöffnung (mm),

U (kV).

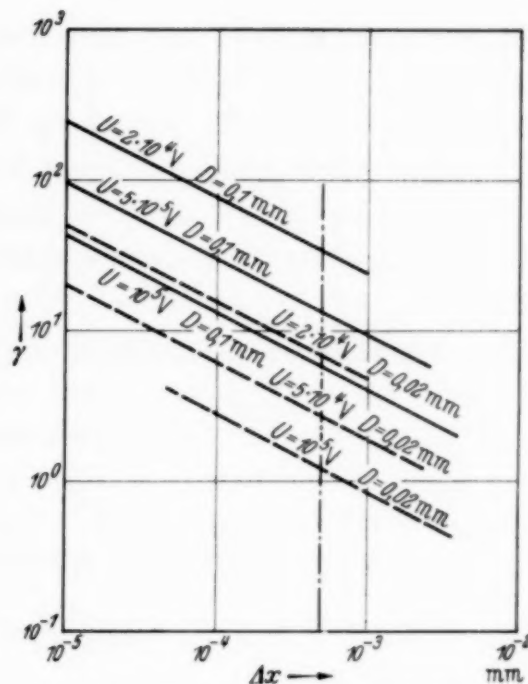


Fig. 5. Verhältnis des chromatischen Fehlers zum Streufehler als Funktion der Schichtdicke für 20% Objektebenentiefe. Berechnet für Aluminium und Vielfachstreuung (Bothe).

$$\gamma = \frac{d_{\text{Chrom}}}{d_{\text{Streu}}} = 2500 \frac{D}{\sqrt{\Delta x}} \cdot \frac{1}{U} \cdot \frac{U + 1022}{U + 511},$$

Δx = Schichtdicke (10^{-3} mm),

D = Wirksame Objektöffnung (mm),

U (kV).

für drei Anodenspannungswerte und zwei Blenddurchmesser der Hauptoptik. Die Annahme einer Vielfachstreuung, die zugleich eine Vernachlässigung der Winkelabhängigkeit der Elektronengeschwindigkeiten hinter der Objektschicht rechtfertigt, erscheint für die angegebenen Spannungen und Schichtdicken zulässig. Eine wirksame Objektöffnung von 0,02 mm dürfte die untere Grenze darstellen, die jedoch praktisch weder heute noch

in absehbarer Zeit beim Übermikroskop benutzt werden wird. Der übliche Blendedurchmesser liegt etwa bei 0,05 mm, so daß die maßgebende Kurvenschar stets etwa in der Mitte der beiden Kurvenscharen der Fig. 3 bis 5 liegen. Die Kurven selbst sind in Richtung großer Schichtdicken stets nur so weit ausgezogen, bis der Streufehler den Wert $2 \cdot 10^{-4}$ mm, d. h. das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops überschreitet, denn nur eine Mehrleistung des Elektronenmikroskops gegenüber dem Lichtmikroskop ist von Interesse. In Richtung kleiner Schichtdicken sind die Kurven nur so weit fortgesetzt, bis der größere der beiden Fehler, der chromatische Fehler, kleiner als 10^{-6} mm wird, weil dann die anderen Abbildungsfehler des Elektronenmikroskops die Leistungsfähigkeit begrenzen. Trotzdem die Berechnung der Fig. 3 bis 5 für Aluminium als Objektmaterial erfolgt ist, gelten sie, wie folgende kurze Betrachtung erkennen läßt, mit ausreichender Genauigkeit auch für organische Objektschichten. Lediglich die Kurvengrenzen erfahren eine leichte Veränderung von untergeordneter Bedeutung.

Bei konstanter Schichtdicke und Spannung ist der Streufehler:

$$d_{\text{Streu}} = \text{const} \cdot Z \sqrt{\frac{\rho}{A}}.$$

(Z = Ordnungszahl, ρ = Dichte, A = Atomgewicht). Der chromatische Fehler ist unter gleichen Bedingungen etwa:

$$d_{\text{Chrom}} = \text{const} \cdot \frac{Z \rho}{A} {}^1).$$

Also ist das Verhältnis

$$\gamma = \frac{d_{\text{Chrom}}}{d_{\text{Streu}}} = \text{const} \cdot \sqrt{\frac{\rho}{A}}.$$

Daraus ergibt sich für die Veränderung von γ beim Übergang von Aluminium zu Kohlenstoff

$$\frac{\gamma_{\text{C}}}{\gamma_{\text{Al}}} = 0,92,$$

d. h. das Verhältnis bleibt praktisch konstant. Es gelten somit, wie schon vorweggenommen, die Kurven Fig. 3 bis 5 auch für organische Schnitte.

Für eine Objektschicht von $5 \cdot 10^{-4}$ mm ist in Fig. 3 bis 5 der Abszissenwert eingezeichnet. Unter Annahme einer wirksamen Objektöffnung von 0,05 mm und 50 kV Anodenspannung liegt für 10% Objektebentiefe der γ -Wert etwa bei 12, d. h. das Elektronen-Rasterelektronenmikroskop wird wahr-

¹⁾ H. Bethe, Ann. d. Phys. (5) 5, 375, 1930.

scheinlich Strukturen unter diesen Verhältnissen mit 12mal größeren Auflösungsvermögen, d. h. 140facher Bildelementzahl als das Übermikroskop abbilden können. Bei gleicher Anodenspannung und Blende und 20% Objektenebentiefe, also 40% Beobachtbarkeit des Objektraumes liegt der γ -Wert bei 7. Bei Steigerung der Anodenspannung auf 100000 Volt, sowie 20% Objektenebentiefe erreicht der γ -Wert 3. Erst bei noch höheren Spannungen und noch kleineren Blenden nähert sich für diese große Objektenebentiefe der γ -Wert der Zahl 1. Für 5% Objektenebentiefe, die in Verbindung mit Metallsalzfärbung noch durchaus gute Kontraste liefern dürfte, liegen die γ -Werte zwischen 10 und 100 je nach Anodenspannung und Blendgröße. Eines der wichtigsten Anwendungsbereiche des Elektronen-Rastermikroskops ist daher die Untersuchung von nahe der Oberfläche gelegenen Objektschichten in Verbindung mit Metallsalzfärbungen. Hier dürfte nach vorstehender Abschätzung das Rastermikroskop das 10- bis 100fache Auflösungsvermögen des Übermikroskops vermitteln.

Zusammenfassung. Ausgehend von der Bedeutung der räumlichen Streuung der Elektronen für die Untersuchung innerer Objektschichten mit Elektronenstrahlen wird die Beziehung zwischen dem durch sie bedingten Auflösungsvermögen und der Kontrasterkennbarkeit und damit der Objektenebentiefe untersucht. Der hierdurch gegebene Streufehler wird mit dem chromatischen Fehler verglichen. Durch diesen Vergleich wird der Anwendungsbereich des Elektronen-Rastermikroskops gekennzeichnet.

Koinzidenzmessungen an den β - und γ -Strahlen des künstlich radioaktiven Arsens.

Von **F. Norling**, Stockholm, zur Zeit Heidelberg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. September 1938.)

Es wird durch Koinzidenzmessungen gezeigt, daß die β -Strahlen des radioaktiven As^{76} -Kerns (Halbwertszeit 26 Stunden) mit γ -Strahlung gekoppelt sind. Die Zahl der β - γ -Koinzidenzen pro β -Teilchen nimmt mit wachsender Energie der β -Teilchen schwach ab, ohne Null zu werden. Die Schlüsse, die sich aus diesem Ergebnis auf die Umwandlungsverhältnisse ziehen lassen, werden diskutiert. — Zur Verminderung des Nulleffektes wurde ein Teil der Ultrastrahlkoinzidenzen ausgesiebt.

1. Problemstellung. Durch Messungen von β - γ -Koinzidenzen an natürlich radioaktiven Kernen konnten wertvolle Aufschlüsse über das Term-schemata solcher Kerne erzielt werden¹⁾. In der vorliegenden Arbeit ist ein Versuch gemacht, die Koinzidenzmethode auf einen künstlich radioaktiven Kern anzuwenden, nämlich auf den β - γ -strahlenden Arsenkern As^{76} , der sich mit der Halbwertszeit 26 Stunden unter Aussendung negativer Elektronen in Se^{76} umwandelt. Es war zu erwarten, daß man dadurch einen Beitrag zur Klärung des Umwandlungsvorganges bei diesem Kern erhalten konnte.

Durch Ausmessung des β -Spektrums des As^{76} haben Brown und Mitchell²⁾ gefunden, daß sich das Spektrum unter Voraussetzung der Fermischen Theorie des β -Zerfalls in der von Konopinski und Uhlenbeck³⁾ abgeänderten Form in zwei Teilspektren zerlegen läßt. Harteck, Knauer und Schaeffer⁴⁾ haben durch Beobachtung von Paarbildung in der Wilson-Kammer eine die β -Strahlung begleitende γ -Strahlung festgestellt und haben außerdem neuerlich das β -Spektrum genauer ausgemessen. Die Maximalenergien der beiden Teilspektren sind nach diesen Verfassern $1,10 \pm 0,20$ und $3,16 \pm 0,10$ e-MV. Durch Messung von Elektron-Positron-Paaren haben sie gefunden, daß die γ -Strahlung aus drei Komponenten mit den Energien 2,16, 3,15 und 1,45 e-MV besteht; nur die erste dieser Linien konnte sicher gedeutet werden, nämlich als Energiedifferenz der erwähnten beiden β -Spektren. Bei den gemessenen fünf Paaren mit der Energie 2,16 e-MV trat immer auch ein Elektron niedriger Energie auf.

¹⁾ Siehe W. Bothe u. H. Maier-Leibnitz, ZS. f. Phys. **104**, 604, 1937. —

²⁾ M. V. Brown u. A. C. G. Mitchell, Phys. Rev. **50**, 593, 1937. — ³⁾ E. J. Konopinski u. G. E. Uhlenbeck, ebenda **48**, 7, 1935. — ⁴⁾ P. Harteck, F. Knauer u. W. Schaeffer, Naturwiss. **25**, 477, 1937; ZS. f. Phys. **109**, 153, 1938.

und die Verfasser schließen daraus, daß das energieärmere Spektrum mit dieser γ -Strahlung von 2,16 e-MV gekoppelt ist. Die Kopplungsverhältnisse von β - und γ -Strahlen sollte man nun mit Vorteil eben durch Koinzidenzmessungen untersuchen können. Dabei wäre es am besten, die Zahl der Koinzidenzen für bestimmte, ausgesonderte Energiebereiche der β -Strahlen zu messen, wie es Bothe und Maier-Leibnitz im Falle des RaC gemacht haben¹⁾. In den vorliegenden Versuchen war dies aus Intensitätsgründen nicht möglich, die verschiedenen Energiebereiche konnten nur durch Filterung getrennt werden.

2. *Versuche.* Zur Zählung der γ -Strahlen diente ein Bleizählrohr von 2 mm Wandstärke, 18 mm äußerem Durchmesser und 60 mm Länge. Das β -Zählrohr aus 1 mm starkem Messing hatte eine Länge von 50 mm und einen äußeren Durchmesser von 15 mm und war mit einem Fenster von $3 \times 15 \text{ mm}^2$ versehen. Das Fenster war mit einer Glimmerfolie von $3,6 \text{ mg/cm}^2$ verschlossen; zur Vermeidung von Feldverzerrung war diese Folie noch mit einem Goldhäutchen ($0,15 \text{ mg/cm}^2$) bedeckt, zu dessen Schutz ein dünnes Cellophanhäutchen ($0,5 \text{ mg/cm}^2$) angebracht war. Die Zählrohre, die parallel nebeneinander angebracht waren (der Abstand ihrer Achsen war etwa 19 mm), waren elektrostatisch gegeneinander geschirmt und von einem 10 cm dicken Bleipanzer umgeben. Das Arsenpräparat wurde auf einer dünnen Glimmerfolie zwischen den Zählrohren angebracht. Der verwendete Koinzidenzverstärker hatte eine Auflösezeit von $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$; die Zahl der zufälligen Koinzidenzen war damit selbst bei Anwesenheit des As-Präparats sehr gering ($\sim 0,1$ pro Stunde). Die zufälligen Koinzidenzen wurden übrigens dadurch kompensiert, daß bei der Messung des Nulleffekts ein RaE-Präparat bzw. ein γ -Präparat (am einfachsten das Arsenpräparat) an das β - bzw. γ -Zählrohr gelegt wurde, so daß diese dieselbe Anzahl Ausschläge pro Zeiteinheit zeigten wie bei der Messung des Effekts. Der Nulleffekt, der offenbar hauptsächlich von den Ultrastrahlen herrührte, war bei dieser ersten Anordnung etwa 18 Koinzidenzen pro Stunde. Bei den Messungen mit stark gefilterter β -Strahlung war nun die Anzahl der systematischen Koinzidenzen nur etwa 4 pro Stunde und der Effekt somit wesentlich kleiner als der Nulleffekt. Es wurde daher versucht, die Ultrastrahlkoinzidenzen auszuschließen. Zu diesem Zweck wurden unter den obengenannten Zählrohren zwei dickwandige, elektrostatisch abgeschirmte Zählrohre aus Blei angebracht. Diese Zählrohre waren parallel geschaltet, und ihre Ausschläge (etwa 30 pro Minute) wurden

¹⁾ W. Bothe u. H. Maier-Leibnitz, a. a. O.

zu einem Fadenelektrometer geführt, dessen Ausschläge photographisch registriert wurden. Auf demselben Registrierstreifen wurden gleichzeitig die Zweifachkoinzidenzen der beiden oberen Zählrohre registriert, und zwar nach einer Methode, die Hilgert¹⁾ früher bei Prüfung der Empfindlichkeit

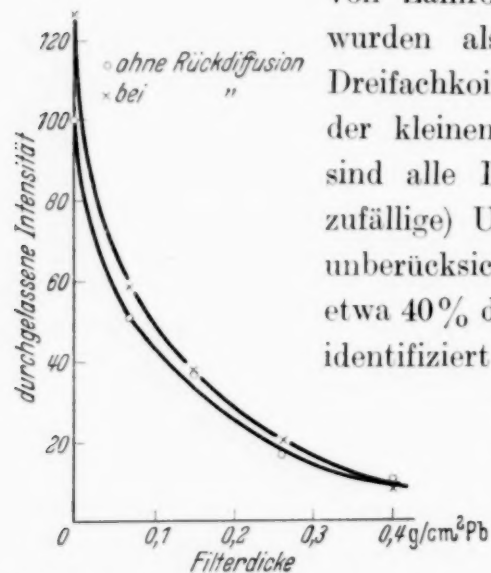


Fig. 1. Absorptionskurven der β -Strahlen mit und ohne Rückdiffusion vom γ -Zählrohr.

gemessenen Werten verursachen könnte, war eine besondere Messung erforderlich. Bei dieser wurde die β -Intensität mit und ohne γ -Zählrohr an seinem Platz gemessen. Da die Messung auch mit verschiedenen Filtern zwischen Präparat und β -Zählrohr ausgeführt wurde, wurde gleichzeitig die Absorptionskurve der β -Strahlung in Blei erhalten (Fig. 1). Aus dieser Figur sieht man, daß die Rückdiffusion keinen wesentlichen Einfluß haben kann.

Das Arsenpräparat wurde durch Bestrahlung einer wässrigen Lösung von Kakodylsäure mittels einer (Rn + Be)-Neutronenquelle gewonnen²⁾. Nach der Bestrahlung wurden die aktiven Arsenionen durch Schwefelwasserstoff abgetrennt. Dabei enthielt die Arsensulfidfällung oft Verunreinigungen wie Schwefel und Sulfide der Kakodylsäure. Deshalb wurde, besonders wenn ein hochkonzentriertes Präparat mit geringer Eigenabsorption erforderlich war, der Niederschlag nochmals gereinigt, indem er mit Natronlauge behandelt wurde, worauf das darin gelöste Sulfid in saurer Lösung wieder als Arsensulfid ausgefällt wurde. Bei den Messungen ohne Filter hatte das Präparat eine Dicke von nur etwa 4 mg/cm².

¹⁾ R. Hilgert, ZS. f. Phys. **93**, 589, 1935. — ²⁾ M. V. Brown u. A. C. G. Mitchell, a. a. O.

von Zählrohren verwendet hat. Auf diese Weise wurden also bei jeder Messung Zweifach- und Dreifachkoinzidenzen gesondert gezählt. Wegen der kleinen Zahl der möglichen γ - γ -Koinzidenzen sind alle Dreifachkoinzidenzen (bis auf etwa 2% zufällige) Ultrastrahlkoinzidenzen und können daher unberücksichtigt bleiben. Auf diese Weise konnten etwa 40% des Nulleffekts als Ultrastrahlkoinzidenzen identifiziert und ausgeschieden werden. Die verwendete Registriermethode ist etwas umständlich, dafür aber übersichtlich und zuverlässig.

Um festzustellen, ob die Rückdiffusion der β -Strahlen vom γ -Zählrohr und die damit verbundene Energieänderung Verschiebungen in den

3. *Ergebnisse.* Es wurde gemessen teils ohne Filter vor dem β -Zählrohr, teils mit drei verschiedenen Filtern aus Blei. In der Tabelle 1 sind die in den vier Fällen erhaltenen Ergebnisse als Zahl der Koinzidenzen pro 1000 β -Teilchen zusammengestellt. Die wichtigsten Schlüsse, die man aus dieser Tabelle entnehmen kann, sind erstens, daß auch bei starker Filterung

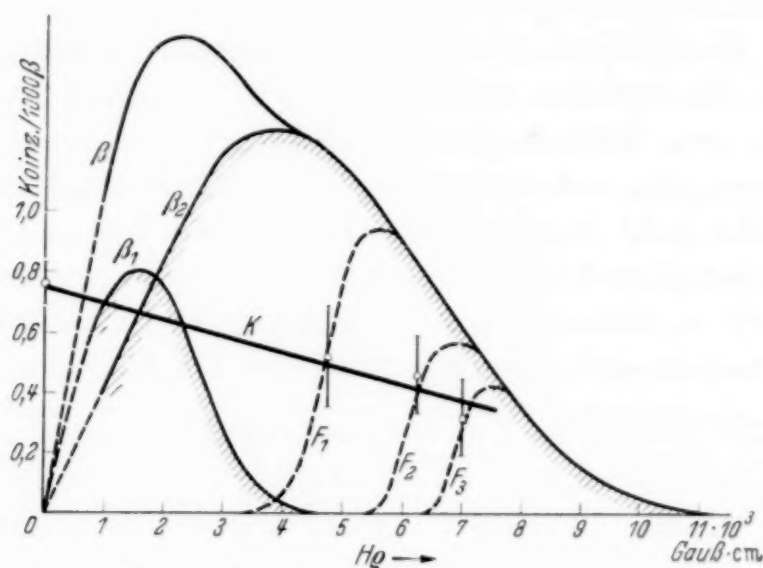


Fig. 2. β -Spektrum und Koinzidenzspektrum.

die Elektronen mit γ -Strahlung gekoppelt sind, und zweitens, daß die langsameren Elektronen von etwas mehr γ -Quanten begleitet sind als die schnelleren.

Tabelle 1. Ergebnisse.

Dicke des Filters in g/cm^2 Pb	Durchgelassene β -Intensität	Koinzidenzen pro 1000 β -Teilchen
0	1	0.76 ± 0.07
0,17	0,27	0.52 ± 0.17
0,27	0,17	0.46 ± 0.13
0,40	0,07	0.32 ± 0.13

In Fig. 2 kann man die Verhältnisse besser übersehen. β ist das Gesamtspektrum, β_1 und β_2 sind die beiden Teilspektren nach den Messungen von Harteck, Knauer und Schaeffer, K ist das „Koinzidenzspektrum“. Der erste Punkt links gibt die Zahl der Koinzidenzen mit ungefilteter β -Strahlung an. Beim Filtern wird der langsame Teil des β -Spektrums bis zu einer gewissen Energie abgeschnitten. Diese Grenzenergie ist natürlich nicht scharf definiert, aber einen Anhaltspunkt dafür kann man offenbar aus der Absorptionskurve Fig. 1 entnehmen. Die Linien F_1 , F_2 und F_3 in Fig. 2 sind so gewählt, daß sie Teilflächen des Gesamtspektrums abgrenzen, welche für die verschiedenen Filter den durchgelassenen Bruchteilen der

Strahlung entsprechen (vgl. Tabelle 1). Die Meßpunkte sind bei den Schwerpunkten dieser verwaschenen Energiegrenzen eingezeichnet; sie beziehen sich also nicht auf den darunter stehenden $H\varrho$ -Wert allein, sondern bedeuten praktisch einen Mittelwert über den ganzen jenseits liegenden Teil des Spektrums. Aus dieser Darstellung geht hervor, daß schon beim dünnsten Filter ($0,17 \text{ g/cm}^2$) nur sehr wenige Teilchen des ersten Teilspektrums durchgehen können; beim zweiten ($0,27 \text{ g/cm}^2$) sind jedenfalls alle solche weggefiltert. Zu demselben Schluß kommt man auch durch folgende Überlegung. Das erste Teilspektrum unterscheidet sich von dem β -Spektrum des RaE so wenig, daß man dafür denselben Absorptionskoeffizienten $(\mu/\varrho)_{\text{Pb}} = 25,0 \text{ cm}^2/\text{g}$ ansetzen kann. Hieraus berechnet sich der durchgelassene Bruchteil für $0,17 \text{ g/cm}^2$ zu $1,4\%$. Es kann also als erwiesen gelten, daß nicht nur das erste, sondern auch das zweite β -Teilspektrum mit γ -Strahlen gekoppelt ist, wenn auch in etwas schwächerem Grade als das erste.

Hier muß erwähnt werden, daß auch „falsche“ Koinzidenzen in sehr geringer Anzahl möglich sind. So entsteht beim Abbremsen der Elektronen eine Bremsstrahlung, die zum Teil mit den im β -Zählrohr angezeigten Elektronen gekoppelt ist. Nach Chadwick¹⁾ beträgt aber z. B. die Bremsstrahlung von Blei bei RaC nur etwa $0,3\%$ der primären γ -Strahlung. Beim Arsen dürften die Verhältnisse nicht wesentlich anders liegen, daher kann man nicht mehr als etwa 0,01 Bremsstrahlkoinzidenzen pro 1000 β -Teilchen erwarten. Von diesen kann man also absehen. Da ferner Arsen auch ein schwaches Positronenspektrum hat, können Koinzidenzen dadurch entstehen, daß ein Positron zuerst das β -Zählrohr anregt und dann durch Vernichtungsstrahlung auch das γ -Zählrohr. Die Anzahl der Positronen ist aber nur etwa 2% der Anzahl der Elektronen²⁾, und da sie nicht besonders durchdringend zu sein scheinen, können sie nur sehr wenige Koinzidenzen verursachen. Das gilt um so mehr von den γ - γ -Koinzidenzen, welche durch die beiden durch die Vernichtung eines Positrons erzeugten γ -Quanten entstehen können. Die Möglichkeit, daß durch eventuelle Kaskadensprünge verursachte γ - γ -Koinzidenzen einen kleinen Beitrag liefern, ist nicht auszuschließen. Daß aber dieser Beitrag nicht groß sein kann, ist daraus zu schließen, daß die Zahl der gezählten Koinzidenzen mit der Filterdicke nicht zunimmt, obgleich die γ - γ -Koinzidenzen (pro β -Teilchen gerechnet) sich dabei etwa im umgekehrten Verhältnis der durchgelassenen β -Intensitäten, d. h. $1:2:4:14$, vermehren müssen.

¹⁾ J. Chadwick, Phil. Mag. **24**, 594, 1912. — ²⁾ P. Harteck, F. Knauer u. W. Schaeffer, a. a. O.

4. *Diskussion.* Bei den stärkeren Präparaten konnte die γ -Strahlung verhältnismäßig gut gemessen und daher der koinzidierende Bruchteil der γ -Strahlen bestimmt werden. So wurden z. B. einmal 13,8 γ -Ausschläge pro Minute gezählt, wobei die Zahl der β -Ausschläge ohne Filter nach der Absorptionskurve 1850 pro Minute gewesen sein würde. Wir haben also 7,5 γ -Ausschläge pro 1000 β -Ausschläge. Hieraus kann man offenbar *größenordnungsmäßig* berechnen, wieviel Koinzidenzen zu erwarten sind. Wenn man annimmt, daß jedes γ -Quant mit einem β -Teilchen gekoppelt ist, sind $7,5 \cdot \Omega / 4 \pi$ Koinzidenzen pro 1000 β -Teilchen zu erwarten; Ω ist der Raumwinkel des β -Zählrohres und nach geometrischen Abschätzungen $4 \pi / 8$. Es sind also 0,9 Koinzidenzen pro 1000 β -Teilchen zu erwarten; gefunden wurde 0,76. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Viel schwieriger zu diskutieren ist der koinzidierende Bruchteil der β -Strahlen, da eine solche Diskussion, um etwas Zuverlässiges ergeben zu können, bessere Kenntnis nicht nur der Nachweiswahrscheinlichkeit der Zählrohre, sondern auch der β - und γ -Spektren erfordert. Die folgenden approximativen Berechnungen werden daher hauptsächlich zur Erläuterung des Problems angeführt.

Zuerst muß die Frage nach der Nachweiswahrscheinlichkeit des γ -Zählrohres besprochen werden. Aus früheren Koinzidenzmessungen in den schon angeführten Arbeiten kann man entnehmen, daß die Nachweiswahrscheinlichkeit etwa $1 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ bei einer γ -Strahlung von 2 e-MV sein muß; der Raumwinkelfaktor ist hierbei schon mitgerechnet. Ein theoretischer Wert läßt sich im vorliegenden Fall verhältnismäßig leicht abschätzen. Der von Kovarik¹⁾ bestimmte Wert des mittleren Absorptionskoeffizienten der β -Strahlen des RaC dürfte gut verwendbar sein, da in diesem der schräge Austritt der Elektronen durch die Wand, wo sie von der γ -Strahlung erregt wurden, berücksichtigt ist. Wird über den Raumwinkel des ganzen γ -Zählrohrs integriert, so ergibt sich für einen Abstand γ -Quelle — Zählrohrachse von 11 mm beim benutzten Zählrohr die Nachweiswahrscheinlichkeit $1,9 \cdot 10^{-3}$ für die RaC- γ -Strahlung und dann unter Verwendung des $E^{3/4}$ -Gesetzes²⁾ für 2,16 e-MV der Wert $2,2 \cdot 10^{-3}$.

In den Kurven von Harteck, Knauer und Schaeffer verhalten sich die Flächen der Teilspektren β_1 und β_2 etwa wie 7 : 26. Nach den Koinzidenzmessungen gibt das Gesamtspektrum 0,76 Koinzidenzen pro 1000 β -Teilchen, und die härteren Teile des Spektrums 0,43 (Mittelwert für die drei Filter). Nehmen wir an, daß der letzte Wert ein Mittelwert für β_2 ist, so ist der

¹⁾ Siehe K. W. F. Kohlrausch, Handb. d. Exp. Phys. XV, S. 28. —

²⁾ H. J. v. Baeyer, ZS. f. Phys. **95**, 417, 1935.

Beitrag x an Koinzidenzen pro 1000 β -Teilchen, der von β_1 geliefert wird, aus folgender Gleichung zu berechnen:

$$7 \cdot x + 26 \cdot 0,43 = 33 \cdot 0,76.$$

Dies ergibt $x = 2,0$. Nach den obigen Berechnungen würde diese Zahl eben einer γ -Strahlung von etwa 2 e-MV entsprechen. Im Gebiet des zweiten Teilspektrums ist dagegen der Bruchteil der koinzidierenden β -Strahlen erheblich kleiner. Dies kann entweder bedeuten, daß die koinzidierende

γ -Strahlung weicher ist, oder daß nicht jedes Elektron mit einem γ -Quant gekoppelt ist, oder beides.

Es soll nun versucht werden, Schlüsse auf das Termschema des umgewandelten Kerns Se^{76} zu ziehen. Das von Harteck und Mitarbeitern vorgeschlagene Termschema ist in seinem wesentlichen Teil in Fig. 3a wiedergegeben. Hiernach sollten jenseits der Grenze des ersten Teilspektrums keine

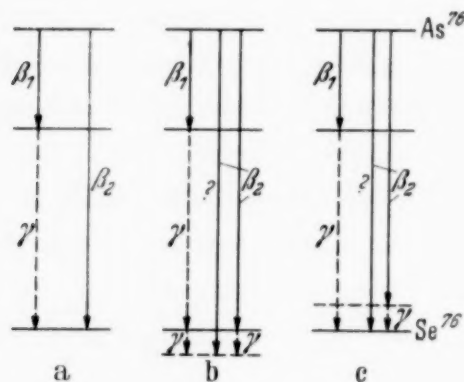


Fig. 3. Termschema für Se^{76} .

Koinzidenzen auftreten, weil dieser Teil der β -Emission zum Grundzustand des Se^{76} führen sollte. Das Auftreten der Koinzidenzen läßt daher darauf schließen, daß mindestens noch ein weiterer Anregungszustand existiert. Dieser kann über oder unter dem von Harteck und Mitarbeitern angenommenen unteren Zustand liegen (Fig. 3b und c). Für die von Harteck und Mitarbeitern angegebenen γ -Strahlen von 3,16 und 1,45 e-MV, welche nicht mit Elektronen gekoppelt sein sollen, ergeben sich auch hier keine sicheren Deutungen. Möglicherweise hängen sie mit der anderen Umwandlung des As^{76} in Ge^{76} zusammen und entstehen durch inverse β -Prozesse (Elektroneneinfang). Alle diese Überlegungen gelten nur unter der Voraussetzung, daß das Teilspektrum β_1 mit der Grenze 1,10 e-MV gesichert ist.

Herrn Prof. Dr. W. Bothe danke ich herzlichst für die Anregung zu dieser Arbeit, für die freundliche Aufnahme in seinem Institut und für viele wertvolle Hilfe. Die Arbeit wurde ermöglicht durch ein Stipendium der Stiftung „Lars Hiertas Minne“, wofür ich meinen besten Dank sage.

Heidelberg, Inst. f. Phys. am Kaiser Wilhelm-Institut f. med. Forsch.,
September 1938.

(Mitteilung aus dem Max Planck-Institut, Berlin-Dahlem.)

Mechanische Momente von $^{171}, ^{173}\text{Yb}$, Quadrupolmoment von ^{173}Yb und Häufigkeitsverhältnis von $^{173}\text{Yb}/^{171}\text{Yb}$.

Von H. Schüler, J. Roig¹⁾ und H. Korsching²⁾ in Berlin-Dahlem.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. September 1938.)

Aus der Analyse der Hyperfeinstrukturbilder der drei Yb I-Linien λ 6489, 6799, 7699 hat sich folgendes ergeben:

das mechanische Moment von ^{171}Yb $i = 1/2$,
von ^{173}Yb $i = 5/2$.

also Sprung um 2 Einheiten. — Die Terme von ^{173}Yb liegen umgekehrt. — Das Quadrupolmoment von ^{173}Yb ist $q = + 3,9 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ (verlängerter Kern). — Dieses Quadrupolmoment ist nach ^{175}Cp von den bisher bestimmten Quadrupolmomenten das größte. Aus Tabelle 1, die alle bekannten Quadrupolmomente wiedergibt, lassen sich gewisse Gesichtspunkte über die Systematik im Kern entnehmen. — Das Häufigkeitsverhältnis der Isotope $^{173}\text{Yb}/^{171}\text{Yb}$ wird zu 1,1₄ bestimmt, im Gegensatz zu den bisher vorliegenden Schätzungen von Aston, aus denen sich der Wert 1,89 ergibt.

Meggers und Scribner³⁾ haben das Bogen- und erste Funkenspektrum von Yb untersucht; es ist ihnen gelungen, die wichtigsten Terme des Yb I festzulegen. Dadurch war prinzipiell die Möglichkeit gegeben, aus den Hyperfeinstrukturbildern eingeordneter Yb-Linien die verschiedenen Kernmomente (mechanisches, magnetisches und Quadrupolmoment) der ungeraden Yb-Isotope ^{171}Yb , ^{173}Yb zu bestimmen, vorausgesetzt, daß die Hyperfeinstrukturaufspaltungen groß genug sind und daß die Komponenten in den Strukturbildern günstig liegen, so daß man die notwendigen Bestimmungsstücke beobachten kann.

Die nachstehende Arbeit wird zeigen, daß es trotz komplizierter Hyperfeinstrukturbilder mit zahlreichen Überlagerungen von Komponenten möglich ist, soviel Größen festzulegen, daß man alle Kernmomente angeben kann. Hier soll im wesentlichen vom mechanischen Moment und vom Quadrupolmoment berichtet werden, eine weitere Mitteilung wird sich mit der Berechnung der magnetischen Momente befassen.

Wie Fig. 1 zeigt, liegen die Übergänge $(6s\ 7s)\ ^3S_1$ nach $(6s\ 6p)\ ^3P_{0,1,2}$ in einem Bereich, der für Untersuchungen mit Perot-Fabry-Etalon günstig

¹⁾ Paris, zur Zeit Berlin-Dahlem. — ²⁾ Stipendiat der Deutschen Forschungsgemeinschaft. — ³⁾ W. F. Meggers, B. F. Scribner, Journ. of Res., Bur. of Stand. **19**, 651, 1937.

den j -Wert Null hat, tritt nur die Aufspaltung des 3S_1 -Terms in Erscheinung, dadurch vereinfacht sich die Zuordnung der verschiedenen Komponenten zu den Isotopen wesentlich. Aus der Figur ist zu ersehen, wie die Zuordnung vorgenommen wurde. Alles, was sich auf ^{173}Yb bezieht, ist gestrichelt gezeichnet. Die Abstände sind in 10^{-3}cm^{-1} angegeben, die Intensität wird durch die Länge der Komponenten und die darüber geschriebene Zahl veranschaulicht. Die starke zentrale Komponente enthält nur die geraden Isotope (vor allem 172, 174, 176 mit etwa $3/4$ der gesamten Intensität). Aus der Tatsache, daß ^{171}Yb nur in zwei Komponenten aufspaltet, folgt für das mechanische Moment zwangsläufig der Wert:

$$\underline{^{171}\text{Yb}: i = 1/2.}$$

Für das mechanische Moment von ^{173}Yb gibt es zwei Bestimmungsmöglichkeiten.

Erstens das Verhältnis der Abstände der Hyperfeinstrukturterme; denn es kann, da die Ladungsverteilung des 3S_1 -Terms kugelsymmetrisch ist, keine Quadrupolwirkung auftreten, und es läßt sich deshalb mit Hilfe der Intervallregel der Wert für i bestimmen. Bei einer Gesamtaufspaltung von $378 \cdot 10^{-3}\text{cm}^{-1}$ berechnet sich nach der Intervallregel für die verschiedenen Spins der größere Teilabstand zu:

i	Nach Intervallregel	Gemessen
$3/2$	236,3	220
$5/2$	220,5	
$7/2$	212,6	

Wir sehen also, daß innerhalb der Meßgenauigkeit aus der Intervallregel der Wert $i = 5/2$ folgt.

Zweitens kann man aus den Intensitäten der Komponenten den Spin bestimmen. Wir haben das Intensitätsverhältnis der beiden äußeren Komponenten (a, c) gemessen und als Mittelwert 1,9₈ erhalten. Dieses Intensitätsverhältnis sollte für $i = 3/2$ 3 : 1; für $i = 5/2$ 2 : 1 und für $i = 7/2$ 1,67 : 1 sein. Es folgt also auch aus den Intensitäten eindeutig das mechanische Moment:

$$\underline{^{173}\text{Yb}: i = 5/2.}$$

Dieser Befund zeigt, daß die mechanischen Impulsmomente zweier benachbarter ungerader Isotope eines Elementes (zumindestens bei Kernen mit ungeradem Neutron) sich auch um $2 \cdot \frac{h}{2\pi}$ unterscheiden können,

während sich bisher in allen Fällen die Regel¹⁾ bestätigt hatte, daß die Änderung Null oder höchstens $1 \cdot \frac{h}{2\pi}$ beträgt.

Bezüglich der Lage der Hyperfeinstrukturterme läßt sich folgendes sagen: Die Terme von ^{171}Yb liegen regelrecht, die von ^{173}Yb umgekehrt.

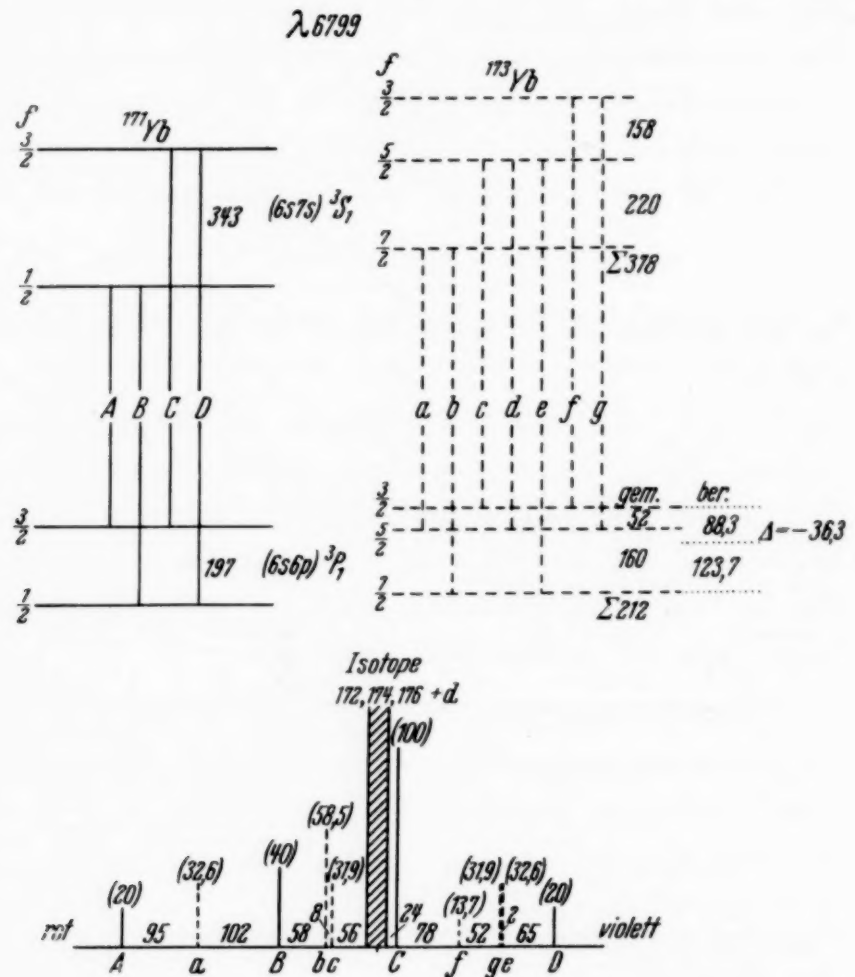


Fig. 3.

Wir beobachten damit beim Yb das gleiche wie beim Xe und Hg, wo sich auch beim Einbau von zwei Neutronen die Vorzeichen der magnetischen Momente umkehren.

Der Vergleich der Intensitäten der Komponenten a und A im Struktur- bild von $\lambda 6489$ gibt noch die Möglichkeit, das Häufigkeitsverhältnis von ^{173}Yb zu ^{171}Yb zu messen. Aus dem gemessenen Intensitätsverhältnis $a/A = 1,5_2$ erhält man für das Verhältnis ^{173}Yb zu ^{171}Yb den Wert $1,1_4$. Aus den Angaben von Aston²⁾ folgt für dieses Verhältnis $17\% / 9\% = 1,89$;

¹⁾ H. Schüler, H. Korsching, ZS. f. Phys. **102**, 373, 1936. — ²⁾ F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 46, 1934.

wobei bemerkt sei, daß Aston selbst seine Werte nur als rohe Schätzung bezeichnet. Wir haben für die Darstellung der Intensitäten in den Strukturbildern das Verhältnis 1,1₄ zugrunde gelegt, indem wir außerdem die stärkste Komponente von ^{171}Yb gleich 100 setzten.

Mit den bekannten 3S_1 -Abständen läßt sich nun, siehe Fig. 3, das Strukturbild von λ 6799 ($6s6p\ ^3P_1 - 6s7s\ ^3S_1$) deuten und damit die Aufspaltung des 3P_1 -Terms festlegen. Aus den gemessenen Werten a bis f und a bis (g, e) ergeben sich für ^{173}Yb die Abstände der Hyperfeinstruktur-niveaus von 3P_1 . Der größere Teilabstand (160 Einheiten) muß aus dem Abstand der Komponenten a bis e bestimmt werden. Der Messung zugänglich ist aber nur a bis (g, e) . Da die Komponenten g und e gleich stark sind, so bestimmt man mit dem Wert 379 den Abstand a bis Mitte (g, e) und weil a bis g gleich der Aufspaltung des 3S_1 -Terms ist (378 Einheiten), so ist a bis e gleich 380 und damit der größere Teilabstand $380 - 220 = 160 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Der kleinere Teilabstand bestimmt sich aus dem Abstand a bis f und der Gesamtaufspaltung von 3S_1 zu $52 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Aus der Gesamtaufspaltung von 3P_1 (212) ergeben sich nach der Intervallregel die Teilabstände zu 123,7 und 88,3 Einheiten. Aus der Tatsache, daß die gemessenen und berechneten Teilabstände nicht übereinstimmen, folgt, daß ^{173}Yb ein Quadrupolmoment besitzt. Aus dem Sinn der Abweichung gemessen minus berechnet ergibt sich, im Hinblick auf eine frühere Arbeit¹⁾, ein positives Quadrupolmoment, d. h. die elektrische Ladungsverteilung des Kerns ist in Richtung der Kernspinachse verlängert.

Wenn wir die gemessenen Energien der Hyperfeinstruktur-niveaus durch die Formel

$$E = a_0 + \frac{a}{2}C + bC(C+1)$$

darstellen, wo

$$C = f(f+1) - i(i+1) - j(j+1)$$

ist, so ergeben sich aus der Lage der drei Hyperfeinstrukturterme $f = 7/2, 5/2, 3/2$ für die charakteristischen Konstanten a und b des magnetischen bzw. Quadrupolmomentes folgende Werte:

^{173}Yb	Term	b	a
	$6s6p\ ^3P_1$	-1,04	-37,41

Mit Hilfe von b läßt sich nun das Quadrupolmoment q , wie früher gezeigt ist²⁾, errechnen.

¹⁾ H. Schüler, Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **98**, 239, 1935. — ²⁾ H. Casimir, Verhandelingen Teyler's Tweede Genootschap XI Deel, 1936; H. Schüler, Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **99**, 717, 1936.

Es ist:

$$q = \frac{b \cdot \lambda Z^* \cdot i (2i - 1) \cdot 14,79}{\delta \cdot (R'_1 \cdot c_1^2 - 2,83 \cdot S_1 \cdot c_1 \cdot c_2)} \cdot 10^{-24}.$$

Hierin haben die einzelnen Größen folgende Bedeutung:

Z^* : effektive Kernladungszahl für den P -Term,

$$Z^* = Z - 4 = 66;$$

i : Kernmoment, $i = 5/2$;

δ : Abstand der Grobstrukturterme 3P_0 bis 3P_2 , ergibt sich nach Anbringung der sich als notwendig erweisenden Wolfeschen Korrektur (Wechselwirkung zwischen Spin des s und Bahn des p -Elektrons);

$$\delta = 2113 \text{ cm}^{-1};$$

$$\left. \begin{array}{l} c_1 = 0,4742 \\ c_2 = 0,8804 \end{array} \right\} \text{Konstanten der mittleren Kopplung nach Breit u. Wills}^1);$$

λ_{lZ^*} : relativistische Korrektur der Dublettaufspaltung des $6p$ -Elektrons;

$$\lambda = 1,117;$$

R'_1, S_1 : relativistische Korrekturen für die Matrixelemente $(p_{3/2} | r^{-3} | p_{3/2})$ bzw. $(p_{3/2} | r^{-3} | p_{1/2})$;

$$R'_1 = 1,207;$$

$$S_1 = 1,38.$$

Mit diesen Zahlenwerten erhält man für das Quadrupolmoment:

$$\underline{{}^{173}\text{Yb}: q = + 4,0 \cdot 10^{-24}.$$

Einen weiteren Wert für q erhält man aus der Aufspaltung des $6s\ 6p\ {}^3P_2$ -Terms. Dieser Term kommt in der Linie $\lambda\ 7699$ (siehe Fig. 4) entsprechend dem Übergang $(6s\ 6p\ {}^3P_2 - 6s\ 7s\ {}^3S_1)$ vor. Das Strukturbild dieser Linie ist an und für sich für die Bestimmung der Lage der Hyperfeinstrukturterme nicht sehr günstig. Denn es fallen wichtige Komponenten (e, B, g) mit den geraden Isotopen zusammen; aber es ist wenigstens möglich, drei Hyperfeinstrukturterme von 3P_2 festzulegen; nämlich $f = 9/2, 7/2, 5/2$. Man erhält sie aus den Abständen $e - f$ und $e - i$. Der Abstand $h - f$ ist nicht mehr ganz aufgelöst und daher für eine Bestimmung des Terms $f = 3/2$ nicht ausreichend. Selbst die notwendige Komponente f kann wegen der Nähe von h mit einem Fehler von zwei bis drei Einheiten behaftet sein.

Aus

$$\Delta \nu_{9/2 - 7/2} = 82$$

und

$$\Delta \nu_{7/2 - 5/2} = 95$$

¹⁾ G. Breit u. L. A. Wills, Phys. Rev. **44**, 470, 1933.

ergeben sich nun folgende Werte für a und b :

^{173}Yb	Term	b	a
	$6s\ 6p\ ^3P_2$	+ 0,28	- 24,9

Daraus lassen sich weiter die übrigen Teilabstände von 3P_2 berechnen, nämlich

$$\Delta \nu_{5/2 - 3/2} = 85,$$

$$\Delta \nu_{3/2 - 1/2} = 57$$

und man erhält als „gemessene“ Gesamtaufspaltung 319 Einheiten. Die Anwendung der Intervallregel führt nun zu den berechneten Teilabständen.

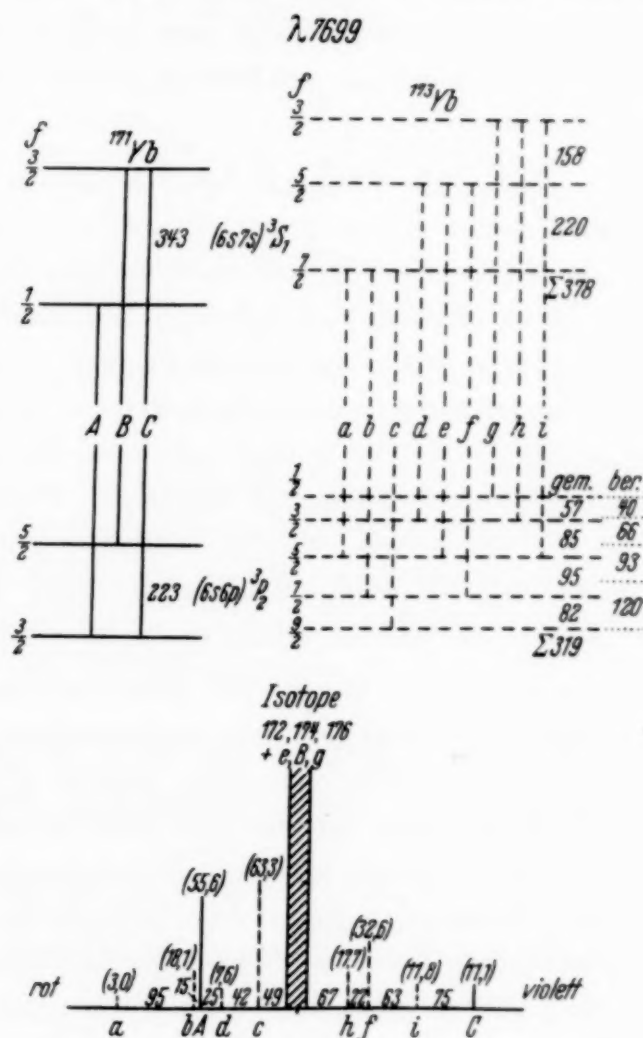


Fig. 4.

Der Vergleich gemessen minus berechnet (siehe Fig. 4) läßt auch hier einen großen Quadrupoleffekt erkennen.

In der früher zitierten Arbeit¹⁾ ist nun bereits für den 3P_2 -Term die Formel für die Berechnung von q angegeben.

$$q = \frac{b \cdot Z^* \lambda \cdot i (2i - 1) \cdot 44,37 \cdot 10^{-24}}{\delta \cdot R'_1}$$

mit $b = + 0,28$ und den gleichen Zahlenwerten für Z^* , λ , i , δ , R'_1 , wie sie oben schon angegeben und definiert sind, erhält man

$${}^{173}\text{Yb}: q_{3P_2} = + 3,6 \cdot 10^{-24}.$$

Es ergibt sich also zwischen

$$q_{3P_1} = + 4,0 \cdot 10^{-24}$$

und

$$q_{3P_2} = + 3,6 \cdot 10^{-24}$$

eine recht gute Übereinstimmung. Wenn man lediglich die Meßfehler berücksichtigt, hat der Wert von q_{3P_1} ein höheres Gewicht. Wir glauben, das Quadrupolmoment von

$${}^{173}\text{Yb} \text{ mit } q = + (3,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-24}$$

angeben zu können.

Dieser für die Größe eines Quadrupolmomentes beträchtliche Wert ist nun in verschiedener Hinsicht von Interesse. Man sieht, daß auch Kerne mit ungeradem *Neutron* große Unsymmetrien in der Ladungsverteilung aufweisen können, so daß man annehmen muß, daß die Ursache der Ladungsunsymmetrien im Kern nicht nur bedingt sein kann durch die Einwirkung der Ladung des ungeraden Teilchens auf den Kern. Vielmehr gelangt man zwangsläufig zu der Vorstellung, daß die „äußere Form“ des Atomkerns gegeben ist durch eine bestimmte Anordnung seiner Elementarteilchen oder größerer Gefüge von Elementarteilchen (z. B. α -Teilchen)²⁾.

In Tabelle 1 sind alle bisher bestimmten Quadrupolmomente zusammengestellt und gleichzeitig die dazu gehörigen mechanischen und magnetischen Kernmomente eingetragen. Wie man sieht, wurden die größten q -Werte zwischen Eu und Re gemessen (sie sind alle positiv); während sowohl die leichteren wie die nachfolgenden schwereren Atomkerne kleinere Quadrupolmomente besitzen. Unmittelbar neben dem bisher größten Wert bei ${}^{175}\text{Cp}$ ist jetzt der zweithöchste Wert bei ${}^{173}\text{Yb}$ gefunden. Diese Häufung von großen positiven q -Werten zeigt, daß beim Aufbau der Atomkerne auch über einen größeren Bereich hinweg Zusammenhänge erkennbar sind³⁾.

¹⁾ ZS. f. Phys. **99**, 717, 1936. — ²⁾ Vgl. W. Wefelmeier, ebenda **107**, 332, 1937. — ³⁾ Siehe auch H. Schüler, H. Korsching, ebenda **102**, 373, 1936.

Tabelle 1.

Kern	i	μ Kern- magne- tonen	q in 10^{-24}	Literatur für q
$^{63}_{29}\text{Cu}$	$> 3/2$	+ 2,5	- 0,1	H. Schüler, Th. Schmidt, ZS. f. Phys. 100 , 113, 1936.
$^{65}_{29}\text{Cu}$	$3/2$	+ 2,6	- 0,1	
$^{69}_{31}\text{Ga}$	$3/2$	+ 2,0	+ 1	H. Schüler, H. Korsching, ebenda 103 , 434, 1936.
$^{71}_{31}\text{Ga}$	$3/2$	+ 2,5	$0 \pm 0,5$	
$^{75}_{33}\text{As}$	$3/2$	+ 1,5	+ 0,3	H. Schüler, M. Marketu, ebenda 102 , 703, 1936.
$^{83}_{36}\text{Kr}$	$9/2$	- 1,0	+ 0,15	H. Korsching, ebenda 109 , 349, 1938 ¹⁾ .
$^{115}_{49}\text{In}$	$9/2$	+ 5,3	+ 0,8	H. Schüler, Th. Schmidt, ebenda 104 , 468, 1937. R. Bacher, D. Tomboulia, Phys. Rev. 52 , 836, 1937.
$^{131}_{54}\text{Xe}$	$3/2$	+ 0,7	$0 \pm 0,1$	H. Korsching, ZS. f. Phys. 109 , 349, 1938 ¹⁾ .
$^{151}_{63}\text{Eu}$	$5/2$	+ 3,4	$\sim + 1,2$	H. Schüler, Th. Schmidt, ebenda 94 , 457, 1935. H. Casimir, Physica 2 , 719, 1935.
$^{153}_{63}\text{Eu}$	$5/2$	+ 1,5	$\sim + 2,5$	
$^{173}_{70}\text{Yb}$	$5/2$	- 0,7	+ 3,9	H. Schüler, J. Roig, H. Korsching, ZS. f. Phys. 111 , 165, 1938.
$^{175}_{71}\text{Yb}$	$7/2$	$\sim + 2,6$	+ 5,9	H. Gollnow, ebenda 103 , 443, 1936.
$^{185}_{75}\text{Re}$	$5/2$	+ 3,3	+ 2,8	H. Schüler, H. Korsching, ebenda 105 , 168, 1937.
$^{187}_{75}\text{Re}$	$5/2$	+ 3,3	+ 2,6	
$^{201}_{80}\text{Hg}$	$3/2$	- 0,6	+ 0,5	H. Schüler, Th. Schmidt, ebenda 98 , 239, 1935.
$^{209}_{83}\text{Bi}$	$9/2$	+ 3,6	- 0,4	H. Schüler, Th. Schmidt, ebenda 99 , 717, 1936.

Wir danken der Auergesellschaft, Berlin, für die kostenlose Überlassung von 1 g Ytterbiumbromat und der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Höllriegelskreuth, für die zur Untersuchung zur Verfügung gestellten notwendigen reinen Edelgase. Der eine von uns (H. Korsching) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Zuerteilung eines Stipendiums.

Die Untersuchung wurde mit der dankenswerten Unterstützung der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen-Oppau, durchgeführt.

¹⁾ Herr Th. Schmidt hat einen der Verfasser (H. K.) freundlichst darauf aufmerksam gemacht, daß durch ein Versehen bei der Berechnung der Kopplungskonstanten die Angaben für die q -Werte von Kr und Xe sich etwas erhöhen.

Zur Frage des Kathodensprungs.

Von **H. Haake** in Göttingen und **W. Walcher** in Kiel.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1938.)

Der von W. Westphal behauptete Potentialsprung unmittelbar vor der Glühkathode einer Fadenstrahlentladung wird nachgeprüft, und es wird festgestellt, daß ein solcher Sprung nicht existiert. Die Experimente von Westphal sowie eigene Experimente können durch einen erst steil und dann flach ansteigenden Potentialverlauf mit großer Genauigkeit gedeutet werden. Einige bei dieser Untersuchung gemachte Beobachtungen an der Fadenstrahlentladung werden mitgeteilt.

1. Einleitung. In zwei Arbeiten „Über den Potentialverlauf in nächster Nähe der Kathode bei der Glimmentladung“¹⁾ stellte Westphal die Existenz eines sogenannten Kathodensprungs fest, das ist ein Sprung des Potentials an der Kathode auf beträchtliche Werte (0,3 bis 0,7 des Entladungspotentials), wie er nur durch eine in der Kathodenfläche sitzende Doppelschicht verursacht werden könnte. Für den Fall der *kalten* Kathode ergab sich aber bald, daß dieser Kathodensprung durch Fehler des Meßverfahrens bedingt war. Gegen die Westphalschen Messungen an *Glühkathoden* schien sich jedoch kein Einwand machen zu lassen, so daß in einem großen Teil der neueren Literatur von dem Kathodensprung an der Oxydkathode als einer physikalischen Realität berichtet wird²⁾.

Die Methode von Westphal zur Bestimmung des Potentialverlaufs war folgende: Durch Auftragen eines kleinen Siegelackfleckes auf ein heizbares Platinblech ließ sich in einem Gefäß mit einem Gasdruck von größenordnungsmäßig 10^{-2} mm Hg zwischen dieser Kathode und einer etwa 10 cm entfernten Anode eine fadenförmige Entladung herstellen, die in einem zum Strahl senkrechten homogenen Magnetfeld zu einer Kurve gebogen wurde. Mit bestimmten Annahmen über den Potentialverlauf (Sprung in der Kathode, linearer Anstieg zwischen Kathode und Anode)

¹⁾ W. H. Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 275, 1910 und **14**, 223, 1912. — ²⁾ So schreibt M. Steenbeck in Müller-Pouillet, 11. Aufl. (1933), Bd. IV, 3, S. 389: „Kathodensprung an Glühkathode sicher!“ oder W. Kossel in Jahrb. d. Radioakt. **18**, 326, 1923: „Daß in bestimmten Fällen ein Kathodensprung existiert, scheint unbezweifelbar aus einigen Versuchen Herrn Westphals hervorzugehen, gegen deren Schlußkraft sich, soweit ich sehe, nichts einwenden läßt.“ Hierauf bezieht sich auch Mierdel im Handb. d. Exp. Physik XIII/3, S. 369, während Bär im Handb. d. Phys. XIV, S. 197, schreibt: „Damit war die Realität der Existenz des Kathodensprungs an Oxydkathoden einwandfrei nachgewiesen.“

wurde die Gleichung der Bahnkurve des Strahles aufgestellt. Die Konstanten der auf diese Weise gefundenen Kurve ließen sich aus einem Punkt der photographierten Bahn des Strahles und ihrer Neigung in diesem Punkt errechnen. Ein Vergleich zeigte dann, daß die theoretische Bahn sich in allen Punkten mit der photographierten deckte. Aus dieser Übereinstimmung wurde auf die Richtigkeit der Annahme über den Potentialverlauf geschlossen und der Kathodensprung als erwiesen erachtet.

Dieses Ergebnis ist jedoch auf Grund unserer heutigen Anschauungen über den Mechanismus der Gasentladungen nicht zu verstehen. Zur endgültigen Klärung dieser Frage haben wir daher auf Veranlassung von Herrn Prof. Westphal seine Versuche wiederholt; im folgenden soll über die Ergebnisse berichtet werden.

2. *Beobachtungen an der Fadenstrahlentladung.* Durch die Arbeiten von Brüche und seinen Mitarbeitern und anderen sind die Eigenschaften von Fadenstrahlen weitgehend untersucht worden. In den meisten dieser Arbeiten werden aber die Fadenstrahlen hinter einem „Anodenhütchen“ erzeugt¹⁾, so daß an dieser Art von fadenförmiger Entladung gerade die kathodischen Entladungsteile der Beobachtung entgehen, die, wie im folgenden gezeigt wird, bei der Fadenstrahlentladung²⁾ einen breiten Raum einnehmen. Es sollen daher kurz die Eigenschaften dieser Fadenstrahlentladung beschrieben werden.

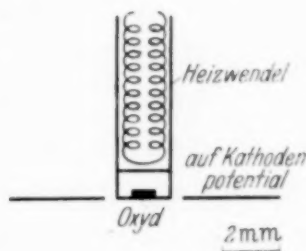


Fig. 1. Kathode.

Die Kathode bestand aus einer indirekt geheizten Nickelfläche (Fig. 1), auf die ein kleiner Oxydfleck gebracht war. Um die Kathode herum befand sich ein auf gleichem Potential befindlicher Schutzring, wodurch das zur Bildung eines Fadenstrahles notwendige senkrechte Einmünden der Feldlinien erreicht wurde³⁾. In 20 cm Abstand stand dieser Kathode eine ebene Fläche von 4 cm Durchmesser als Anode gegenüber. Das ganze befand sich in einem Rohr von 5,5 cm Durchmesser, durch das Helium über eine Kohlefalle zirkulierte; der Gasdruck betrug etwa $5 \cdot 10^{-2}$ bis $6 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, die Spannung 100 bis 700 Volt, die Stromstärke einige Zehntel Milliampere.

Durch einiges Variieren dieser Parameter in dem angegebenen Gebiet ließ sich eine Fadenstrahlentladung herstellen, die folgendes Bild bot: Unmittelbar vor der Kathode befindet sich ein Dunkelraum (Astonscher

¹⁾ E. Brüche, ZS. f. Phys. **78**, 26, 1932, hat Fadenstrahlen mit beliebig im Entladungsraum liegender Anode hergestellt. — ²⁾ So soll der mit entfernter Anode erzeugte Fadenstrahl genannt werden. — ³⁾ Auf die Bedeutung dieser Maßnahme hat schon Brüche (l. c.) hingewiesen.

Dunkelraum), der je nach Entladungsbedingungen 0,2 bis 1,5 mm lang ist. Hieran schließt sich mit rotem Saum die Fadenstrahlentladung, die über Gelb schnell ins Grüne übergeht. Sie bleibt über ihren ganzen Verlauf gleichmäßig grün, ihr Durchmesser beträgt etwa 1 mm. Je nach der Größe der Entladungsparameter reicht sie bis zur Anode oder ist kürzer, bis herab zu etwa der Hälfte der Entladungsstrecke. In letzterem Falle schließt sich an den Faden ein Dunkelraum (Faradayscher Dunkelraum), und hierauf erschienen in schwach rötlichem Licht die anodischen Entladungsteile (positive Säule, anodische Glimmhaut), die bis zur Anode reichen und ungefähr Anodendurchmesser haben.

Dieses äußere Bild läßt sich leicht verstehen: Der Astonsche Dunkelraum erklärt sich ebenso wie in der gewöhnlichen Entladung daraus, daß die Elektronen noch nicht die zum Anregen nötige Energie haben. Demgemäß werden an seinem Ende auch die Linien nach der Reihenfolge ihrer Anregungsenergie angeregt. Wegen der großen freien Weglänge der Elektronen bei dem niedrigen Druck (etwa 6 mm bei 10^{-2} mm Hg) erleben (bei einer Anregungs- und Ionisierungswahrscheinlichkeit von größenordnungsmäßig $\frac{1}{100}$) alle Elektronen praktisch nur *einen* unelastischen Stoß, so daß sie alle mit der Geschwindigkeit anregen, die dem vollen durchfallenen Potential entspricht. Wegen der positiven Raumladung vor der Kathode wird das Potential zunächst schnell ansteigen, so daß das Maximum der Anregungsfunktion der Tripletlinien schnell überschritten und bei dem steilen Abfall dieser Anregungsfunktion nur noch Singulettlinien angeregt werden, deren weitaus stärkste die grüne ist. Damit ist die gleichmäßig grüne Farbe erklärt¹⁾. Der Grund für das Auftreten des Hittorfschen Dunkelraumes der gewöhnlichen Entladung fällt hier wegen der großen freien Weglänge fort. Der weitere Verlauf entspricht dem der gewöhnlichen Entladung.

Betrachten wir nunmehr das Existenzgebiet der Fadenstrahlentladung etwas genauer. Durch Angabe der drei unabhängigen Parameter Druck, Strom, Spannung ist die Entladung vollständig bestimmt. Es besteht aber nicht für jeden ein Variationsbereich, in dem die Entladung existiert, sondern diese Bereiche sind von den anderen Größen abhängig. Übersichtliche Verhältnisse erhält man, wenn man die Ionisierung berücksichtigt. Diese *steigt* mit wachsendem Druck *und* mit wachsendem Strom *und* mit sinkender Spannung (bei Geschwindigkeiten über 100 Volt). Die Bildung und Vernichtung eines Fadenstrahles sieht dann so aus: Zunächst sei die

¹⁾ Siehe auch W. Hanle u. W. Nöller, Phys. ZS. **37**, 412, 1936.

Entladung diffus. Ändert man einen Parameter unter Konstanthaltung der anderen in Richtung wachsender Ionisierung, so zieht sich die Entladung nach der Mitte zusammen, bis sich sehr plötzlich ein feiner Fadenstrahl bildet. Durch weiteres Erhöhen der Raumladung entsteht vor der Kathode ein Knoten, hinter dem die Entladung in scharf begrenztem Kegel auseinander läuft. Durch

die jetzt zu stark gewordene Raumladung dicht vor der Kathode erhalten die aus den äußeren Teilen der Kathode kommenden noch langsamen Elektronen eine so schräge Richtung gegen die Achse, daß sie nach Durchgang durch die Achse, wenn sie schnell geworden sind, nicht mehr zum Fadenstrahl konzentriert werden können. In Fig. 2 ist diejenige Spannung, bei der jeweils die „beste“ Fadenstrahlentladung existierte, als

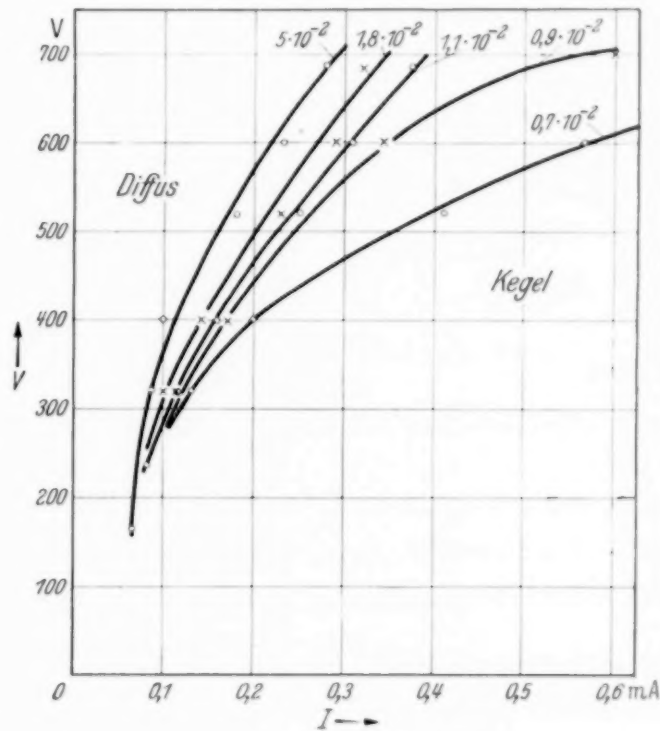


Fig. 2. Existenzkurven der Fadenstrahlentladung.

Funktion der Stromstärke für verschiedene Drücke aufgetragen. Links oben liegt das Gebiet der diffusen Entladung, rechts das der Kegelentladung.

3. Folgerungen über den Potentialverlauf aus dem Bild der Entladung.

Im Abschnitt 2 wurde beschrieben, daß sich unmittelbar vor der Kathode ein Astonischer Dunkelraum ausbildet (vgl. Fig. 5). Dieser wurde in allen Fällen gefunden¹⁾. Er wurde gedeutet als die Strecke, die die Elektronen durchlaufen müssen, bis sie anregen können. Bei Vorhandensein einer Spannung von etwa der Hälfte der Anodenspannung (vgl. Westphal) wären jedoch die Elektronen vom Moment des Verlassens der Kathode an

¹⁾ Daß er in den Westphalschen Aufnahmen nicht zu erkennen ist, liegt an den dort benutzten hohen Spannungen; dies wird in Abschnitt 5 näher begründet. Wie wir nachträglich feststellten, hat auch schon Brüche (Ann. d. Phys. **16**, 377, 1933) diesen Dunkelraum beobachtet, jedoch ohne die hier gezogenen Folgerungen daraus abzuleiten.

zur Anregung fähig; somit erscheint der Astonische Dunkelraum als die unmittelbar sichtbare Widerlegung eines Sprunges¹⁾.

4. Neue Annahme über den Potentialverlauf und die daraus folgende Bahnkurve der Entladung. Westphal legte seinen Betrachtungen den Potentialverlauf 1 der Fig. 3 zugrunde und leitete daraus für die Bahnkurve des Strahles im homogenen Magnetfeld die Gleichung einer Kreisevolvente ab, die, wie erwähnt, mit der

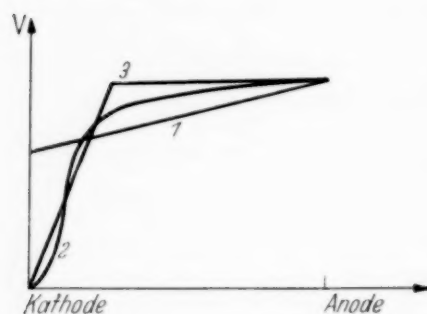


Fig. 3. Schematischer Potentialverlauf.

photographierten Kurve zur Deckung gebracht werden konnte. Aus dem Bild der Entladung und in Analogie zur Glimmentladung mit kalter Kathode läßt sich jedoch ein Verlauf des Potentials, wie er in Fig. 3 durch Kurve 2 dargestellt ist, vermuten. Es soll deshalb gezeigt werden, daß sich auch mit dem in Kurve 3 der Fig. 3 dargestellten Verlauf, der eine er-

laubte Schematisierung der Kurve 2 darstellt, eine quantitative Beschreibung der beobachteten Bahnkurve erzielen läßt und damit der Annahme eines Kathodensprungs jegliche Grundlage entzogen wird.

Unter Annahme dieses Potentialverlaufs findet man im transversalen Magnetfeld folgende Ablenkkurve (vgl. Fig. 4):

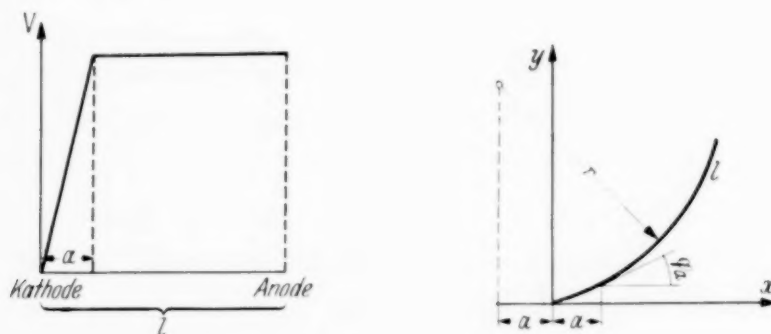


Fig. 4. Zur Berechnung der Ablenkkurve.

Für das Gebiet ansteigenden Potentials ergibt sich eine Kreisevolvente:

$$x = A (q \cdot \sin q + \cos q - 1),$$

$$y = A (\sin q - q \cos q)$$

¹⁾ Hierdurch kann allerdings ein Sprung von einigen Volt noch nicht ausgeschlossen werden.

mit

$$A = \frac{V}{a \cdot \frac{e}{m} H^2}$$

(V = Anodenspannung, H = magnetische Feldstärke). Daraus folgt:

$$ds = A \varphi d\varphi \quad \text{und} \quad a = \int_{s=0}^a ds = A \int_{\varphi=0}^{\varphi_a} \varphi d\varphi = \frac{A \varphi_a^2}{2}.$$

Die Richtung des Strahles bei $s = a$ ist also:

$$\varphi_a = \sqrt{\frac{2 \frac{e}{m}}{V}} \cdot a \cdot H.$$

Für das Gebiet konstanten Potentials findet man einen Kreis:

$$x - \alpha = \sqrt{\frac{2 V}{\frac{e}{m} H^2}} \sin \varphi,$$

$$y - \beta = \sqrt{\frac{2 V}{\frac{e}{m} H^2}} (1 - \cos \varphi).$$

Die Koordinaten seines Mittelpunktes sind dadurch bestimmt, daß in $s = a$ beide Kurven in Koordinaten und Richtung übereinstimmen müssen.

Da φ_a klein ist, kann man in guter Näherung setzen:

$$\sin \varphi_a = \varphi_a \quad \text{und} \quad \cos \varphi_a = 1 - \frac{\varphi_a^2}{2},$$

und erhält für die Kreisgleichung:

$$x + a = \sqrt{\frac{2 V}{\frac{e}{m} H^2}} \sin \varphi,$$

$$y + \sqrt{\frac{2 \frac{e}{m}}{V}} a H = \sqrt{\frac{2 V}{\frac{e}{m} H^2}} (1 - \cos \varphi).$$

Dies ist ein Kreis mit dem Radius

$$r = \sqrt{\frac{2 V}{\frac{e}{m} H^2}},$$

dessen Mittelpunkt bei $x = -a$, also hinter der Kathodenebene liegt.

Zur Auswertung der photographierten Kurven kann man durch Probieren denjenigen Kreis suchen, der mit ihrem Verlauf übereinstimmt; sein Radius gibt das Magnetfeld und die x -Koordinate des Mittelpunktes die Strecke ansteigenden Potentials (a) und damit einen ungefähren Anhalt über den wirklichen Potentialverlauf.

5. *Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen.* Um die eben angestellten Überlegungen zu prüfen, wurden, ähnlich wie in der Westphalschen Arbeit, Aufnahmen von Fadenstrahlentladungen im transversalen

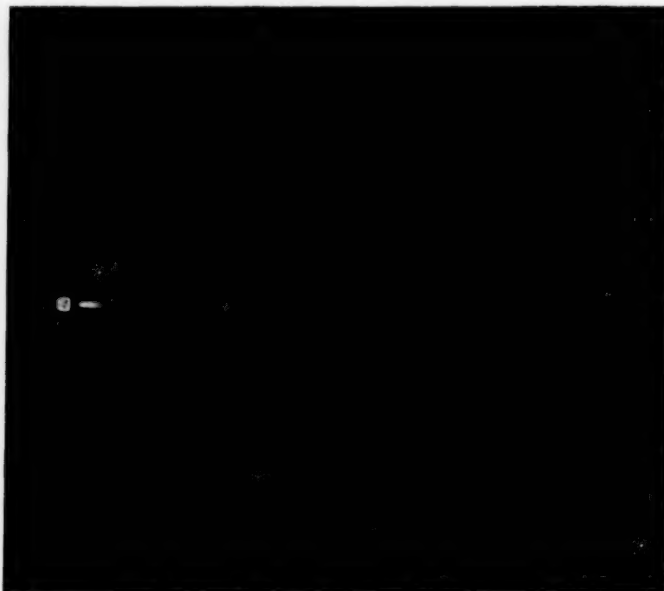


Fig. 5. Lichtbild der unabgelenkten und der magnetisch abgelenkten Fadenstrahlentladung.

Magnetfeld gemacht. Die Anordnung der Kathode (vgl. Fig. 1) wurde beibehalten. Als Entladungsgefäß diente ein zylindrisches Gefäß von 12 cm Durchmesser, auf dessen beide Enden ebene Glasplatten aufgekittet waren, um eine Verzerrung des photographischen Bildes durch gekrümmte Glasflächen zu vermeiden. Die Anode bestand aus einem entsprechend dem Glasgefäß gebogenen Blech und war so groß, daß auch bei starker Ablenkung der Strahl noch die Anode traf. Auf das Rohr wurden von beiden Seiten die Magnetfeldspulen aufgesteckt. Die Inhomogenität des Feldes zwischen Kathode und Anode war geringer als 2%.

In Fig. 5 ist eine der aufgenommenen Kurven wiedergegeben. Durch Auflegen der Platten auf Millimeterpapier wurde durch eine Reihe von Punkten der Verlauf der Kurve festgelegt. Dann wurde der Kreis gesucht, der den Verlauf am besten wiedergibt (Beispiel Fig. 6). Es ergab sich bei allen 12 Aufnahmen, daß sich der Verlauf der Ablenkkurven einwandfrei durch einen Kreis beschreiben läßt. Dabei wurde die Spannung von 120

bis 700 Volt und der Druck von $0,9 \cdot 10^{-2}$ bis $4 \cdot 10^{-2}$ mm Hg variiert. Die Größe des Magnetfeldes, die aus den Radien der Ablenkkurve berechnet wurde, stimmte mit dem ballistisch gemessenen Wert im Bereich der Meßgenauigkeit überein. Für die Strecke a ergaben sich Werte von 3,7 bis 6,3 mm.



Fig. 6. Auswertung zweier Ablenkkurven. a) 300 Volt, $0,9 \cdot 10^{-2}$ mm Hg, $a = 5,9$ mm, $d = 0,6$ mm, Feldstärke aus dem Radius $10,3 \theta$; b) 700 Volt, $4 \cdot 10^{-2}$ mm Hg, $a = 6,3$ mm, $d = 0,2$ mm, Feldstärke aus dem Radius $10,6 \theta$; für beide Kurven: Ball. Feldstärke $10,6 \theta$.

Sie standen jeweils zur Länge des Astonischen Dunkelraumes größenordnungsmäßig im selben Verhältnis wie die gesamte Entladungsspannung der Anregungsspannung des He (20,5 Volt).

Um zu zeigen, daß die Westphalschen Kurven dieser Theorie genügen, sind einzelne Punkte der beiden in seiner Arbeit abgedruckten Aufnahmen

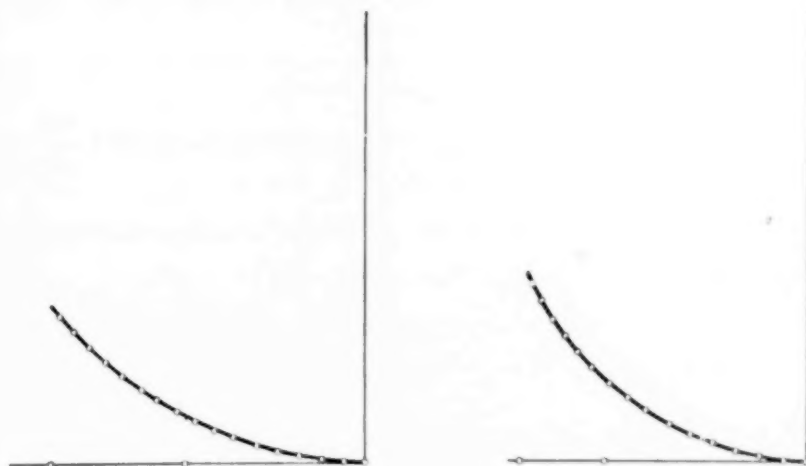


Fig. 7. Auswertung der Westphalschen Ablenkkurven (Punkte) durch Kreise (ausgezogene Kurven).

in Fig. 7 aufgetragen und der Kreis gesucht (ausgezogene Kurve), der sich den Meßpunkten am besten anschmiegt. Man sieht, daß der Verlauf einwandfrei wiedergegeben wird. Für a ergeben sich die Werte 3 und 3,5 mm,

die mit der Gesamtentladungsstrecke von etwa 7 cm in vernünftigen Verhältnis stehen. Da über das Magnetfeld Angaben fehlen, ist eine Kontrolle des Radius nicht möglich.

Somit ist also der Beweis erbracht, daß auch bei den Westphalschen Versuchen an einer Glühkathode, die Annahme eines Kathodensprungs nicht notwendig ist.

6. *Zusätzliche Bemerkungen.* Es muß noch geklärt werden, weshalb man auf den Westphalschen Aufnahmen keinen Astonschen Dunkelraum bemerkt.

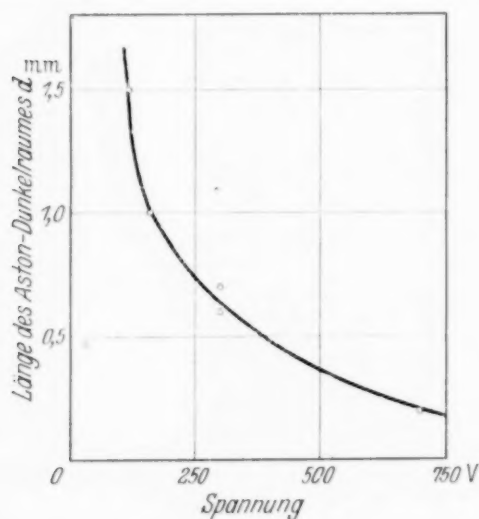


Fig. 8. Abhängigkeit der Dicke des Astonschen Dunkelraums von der Anodenspannung.

zu erkennen, da er erstens von dem hell leuchtenden Kathodenblech überstrahlt worden wäre und zweitens das Kathodenblech nicht genügend eben war und nicht genügend senkrecht zur photographischen Platte stand.

7. Zusammenfassung.

1. Es wird eine Beschreibung der Fadenstrahlentladung und ihrer Existenzbedingungen gegeben.
2. Durch das Auftreten eines Astonschen Dunkelraumes ist die Existenz eines Kathodensprungs widerlegt.
3. Die Westphalschen Ablenkkurven lassen sich durch einen erst steil ansteigenden und dann konstant bleibenden Potentialverlauf beschreiben.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Berlin ausgeführt. Herrn Prof. Westphal möchten wir für die Anregung hierzu und sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit danken.

Der Barometereffekt bei ungepanzelter Ultrastrahlenmessung.

Von **Johannes Zirkler.**

(Eingegangen am 23. August 1938.)

Es wird auf eine etwa bestehende Beziehung zwischen Barometereffekt und Sonnenaktivität hingewiesen.

Bekanntlich ist der Barometereffekt der Ultrastrahlung, d. i. die prozentuale Änderung der Strahlenstärke je cm Hg Luftdruckänderung, bedeutenden Schwankungen unterworfen, über deren Wesen noch keine einheitliche Vorstellung herrscht.

Als Beitrag zu dieser Frage habe ich meine ungepanzten Messungen der Berliner Umgebung, ausgeführt mit auf 1 Atm. Krypton Überdruck gefüllter Kolhörster-Kammer, mittels einfacher Korrelationsrechnung nach der Beziehung zwischen Luftdruck und Strahlungsstärke bearbeitet¹⁾. Das Ergebnis ist in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1. Barometereffekt der Ultrastrahlung, ermittelt aus ungepanzten Strahlenmessungen mit Hilfe einfacher Korrelationsrechnung.

Zeit	Zahl der Meßpunkte	Mittlere Strahlenstärke in willkürlichem Maß	Mittlerer Luftdruck	Dispersion des		Korrelationskoeffizient	Strahlenänderung für 1 mm Luftdruckzunahme	Spalte 3 auf 750 mm Hg reduziert	Barometer-effekt
				Strahlenwertes	Luftdrucks				
	<i>N</i>	<i>i</i>	<i>b</i>	<i>d_i</i>	<i>d_b</i>	<i>r</i>	$s = r \cdot \frac{d_i}{d_b}$	<i>i₀</i>	$\frac{10 \cdot s \cdot 100}{i_0}$
19. 12. 1936	333	637,9	759,7	± 14,7	± 5,6	- 0,23 ± 0,05	- 0,6	644	- 0,93
31. 1. 1937	241	624,4	757,6	± 13,2	± 6,3	- 0,36 ± 0,06	- 0,75	630	- 1,2
17. 2. 1937	231	624,9	750,0	± 12,7	± 5,7	- 0,31 ± 0,06	- 0,69	625	- 1,1
23. 3. 1937	277	624,1	747,8	± 13,3	± 5,1	- 0,28 ± 0,05	- 0,73	622	- 1,2
15. 4. 1937	118	524,8	752,4	± 14,1	± 4,8	- 0,40 ± 0,08	- 1,18	528	- 2,2
24. 4. 1937	111	519,7	750,6	± 19,6	± 3,9	- 0,58 ± 0,06	- 2,9	521	- 5,6
11. 5. 1937	210	524,7	758,2	± 24,7	± 3,5	- 0,37 ± 0,06	- 2,6	546	- 4,7

¹⁾ Herr Ingenieur Petersen, Berlin-Steglitz, stellte mir in dankenswerter Weise in Grünau ein Holzhaus für diese Messungen zur Verfügung. Der Physikalischen Abteilung des Allgemeinen Instituts gegen die Geschwulstkrankheiten im Rudolf Virchow-Krankenhaus Berlin danke ich für wertvolle Ratschläge.

Die Bestimmung der Beziehung zwischen Strahlenstärke und Luftdruck wurde nach dem Charlier-Corlinschen Verfahren der einfachen Korrelationsrechnung durchgeführt¹⁾. Ist

$$\begin{cases} dx = x' - i, \\ dy = y' - b \end{cases} \quad (1)$$

worin i und b die arithmetischen Mittelwerte der beobachteten Einzelwerte von Luftdruck und Strahlenstärke sind (siehe Tabelle 1) und x' , y' die jeweiligen Einzelwerte, so ergibt sich der Korrelationskoeffizient r aus der Formel²⁾:

$$r = \frac{(\sum dx \cdot dy) : N - (\sum dx \cdot \sum dy) : N^2}{d_i \cdot d_b} \quad (2)$$

Die Dispersionen d_i und d_b ergeben sich aus den Formeln

$$d_i = \sqrt{\frac{\sum dx^2}{N} - \left(\frac{\sum dx}{N}\right)^2}; \quad d_b = \sqrt{\frac{\sum dy^2}{N} - \left(\frac{\sum dy}{N}\right)^2} \quad (3)$$

Sie geben die Streuung der Meßwerte durch mittleren Fehler und andere unbekannte Ursachen an. Der mittlere Fehler des Korrelationskoeffizienten berechnet sich nach der Formel:

$$(1 - r^2) : \sqrt{N} \quad (4)$$

Die Temperatur ist in obigen Ergebnissen noch nicht berücksichtigt worden. Nach vorläufigen Rechnungen beträgt der Temperatureffekt etwa $1/10$ des oben gefundenen Barometereffektes. Die genauen Werte sollen in einer späteren Arbeit nach dem Verfahren der *mehrfachen* Korrelationsrechnung ermittelt werden.

Wie die Tabelle zeigt, ergibt sich in allen Fällen ein negativer Korrelationskoeffizient und damit ein negativer Barometereffekt, d. h. die bekannte Antiparallelität zwischen Strahlenstärke und Luftdruck. In allen Fällen können die Werte des Korrelationskoeffizienten bzw. des Barometereffektes als gesichert gelten, da sie, wie die Tabelle zeigt, durchweg größer als das vierfache des mittleren Fehlers sind.

Es ergibt sich, daß die Intensitätsschwankungen der kosmischen Strahlung in der zweiten Hälfte des April 1937 ein Maximum haben; gleichzeitig steigt der Barometereffekt etwa auf den sechsfachen Wert an gegenüber dem Wert der ersten untersuchten Zeitspanne vom Anfang Dezember

¹⁾ A. Corlin, ZS. f. Phys. **50**, 808, 1928. — ²⁾ E. Miehlnickel, Höhenstrahlung. Wissenschaftl. Forschungsberichte, naturwiss. Reihe, Bd. 44, S. 120. Dresden und Leipzig, Verlag Theodor Steinkopff, 1938.

1936. Es dürfte erlaubt sein, in vorliegendem Falle hieraus Schlüsse auf die Qualität der Strahlung zu ziehen.

Auf eine auffallende Übereinstimmung dieser Ergebnisse mit der Sonnenaktivität sei hingewiesen: Sie nimmt von Januar bis März 1937 ab; im April bis Mai bereiten sich gewaltige Veränderungen auf der Sonne vor. Nach dem Sonnenbulletin Nr. 38 der Internationalen Astronomischen Gesellschaft (Eidgen. Sternwarte Zürich) ist die Sonnenrotation Nr. 1118 und Nr. 1119 durch besonders auffällige Aktivität ausgezeichnet. Am 24. April 1937 ist u. a. ein magnetischer Sturm registriert worden, der bis 5. Mai 1937 andauert und ebenfalls mit diesen außergewöhnlichen Sonnenereignissen zusammenhängt.

Es dürfte daher nahe liegen, aus der Änderung des Barometereffektes auf eine qualitative Änderung der kosmischen Strahlung, und zwar auf Zunahme des *weichen* Strahlenanteils, zu schließen, hervorgerufen durch aktive Sonnenprozesse.

Die Höchstwerte der auf 750 mm Hg umgerechneten Strahlenwerte, über deren Verknüpfung mit der Sonnenrotationsperiode in „Forschungen und Fortschritte“ am 1. Mai 1938, S. 151 ff. berichtet wurde, weisen am 15. April, am 5., 10. und 11. Mai 1937 gegenüber dem Gesamtmittel einen Unterschied auf, der über dem drei- bis vierfachen des mittleren Fehlers der Einzelmessung liegt, und somit ebenfalls als gesichert gelten kann.

Knieschitz bei Saaz, den 6. Juli 1938.

Über das wellenmechanische Zweizentrenproblem.

Von N. Svartholm in Stockholm.

(Eingegangen am 26. September 1938.)

Die vorliegende Arbeit enthält eine Übersicht über verschiedene Typen von Lösungen des wellenmechanischen Zweizentrenproblems, nebst einer neuen Berechnung vom Grundzustand des Wasserstoffmoleküls mit Hilfe einer explizit gegebenen Wellenfunktion.

1. Einleitung. Es ist eines der auffälligsten Verdienste der Wellenmechanik, daß sie für jede beliebige Atom- oder Molekülkonfiguration unmittelbar ein mathematisch wohldefiniertes Problem aufstellen kann. Es ist aber nur in den einfachsten Fällen möglich, die gestellten Probleme exakt zu lösen. Diese Fälle haben eine besondere Bedeutung bekommen, teils weil sie an und für sich von ganz besonderem Interesse sind, teils weil sie als Ausgangspunkte für Lösungen von verwickelteren Problemen dienen können. An der Spitze der erstgenannten Probleme steht das Kepler-Problem, das eine weitgehende Bedeutung sowohl für Atom- als auch für Molekülprobleme bekommen hat. Ein anderes, exakt lösbares Problem ist das hier behandelte Zweizentrenproblem, welchem aber keine so große Bedeutung für die Theorie der zweiatomigen Moleküle beizumessen ist, wie man nach einer oberflächlichen Betrachtung vermuten könnte. Der Hauptgrund hierzu dürfte der sein, daß sowohl die Eigenwerte als auch die Eigenfunktionen in impliziter Form gegeben sind, was ihre Anwendungen auf andere, verwickeltere Probleme in höchstem Grade erschwert. Es ist daher zweifellos berechtigt, durch Approximationsverfahren nach solchen Lösungen des Problems zu suchen, die in expliziter Form dargestellt werden können. Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, einen Versuch zur Systematik von teilweise bekannten, teilweise neuen Lösungstypen zu geben. Als Anwendung ist eine besonders einfache Darstellung der Grundlösung des Problems (dem Grundzustand des Wasserstoffmoleküls entsprechend) gegeben. Durch das übliche Variationsverfahren wurde hieraus ein Energiewert für das Wasserstoffmolekül berechnet, das um weniger als $0,1\%$ von dem mit exakten Methoden berechneten abweicht.

2. Die Schrödingersche Wellengleichung für ein Elektron, das sich im Felde zweier fester Anziehungszentren im Abstände R voneinander bewegt, lautet

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta \psi + \left(E + \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2} \right) \psi = 0, \quad (1)$$

wo r_1 und r_2 die Abstände des Elektrons von den Zentren bedeuten. Es ist hier vorausgesetzt, daß die Zentren nur je eine Elementarladung tragen. Wie gewöhnlich wollen wir die elliptischen Koordinaten

$$\frac{r_1 + r_2}{R} = \xi, \quad \frac{r_1 - r_2}{R} = \eta, \quad \frac{z}{y} = \operatorname{tg} \varphi,$$

mit

$$r_1^2 = \left(x + \frac{R}{2}\right)^2 + y^2 + z^2,$$

$$r_2^2 = \left(x - \frac{R}{2}\right)^2 + y^2 + z^2,$$

eingeführen.

Die Eigenfunktionen schreiben sich als Produkte von drei Funktionen $e^{im\varphi}$, $X(\xi)$ und $Y(\eta)$, wo die Funktionen $X(\xi)$ und $Y(\eta)$ den gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$\left\{ \frac{d}{d\xi} (\xi^2 - 1) \frac{d}{d\xi} + \frac{1}{4} R^2 E \xi^2 + 2 R \xi + A - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} \right\} X(\xi) = 0, \quad (2)$$

$$\left\{ \frac{d}{d\eta} (1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} - \frac{1}{4} R^2 E \eta^2 - A - \frac{m^2}{1 - \eta^2} \right\} Y(\eta) = 0. \quad (3)$$

genügen. Der Einfachheit halber ist hier der Zentrenabstand R in Bohr-Radien und der Energieparameter E in Rydberg gemessen. A ist eine Separationskonstante, die zwischen den Eigenwertbedingungen der Gleichungen (2) und (3) eliminiert werden muß, um E als Funktion des Abstandes R zu erhalten. Die Gleichungen (2) und (3) können als konfluente Formen einer Differentialgleichung mit vier singulären Stellen betrachtet werden. Zwei der Stellen ($\xi = \pm 1$) befinden sich im Endlichen, die beiden übrigen im Unendlichen. $\pm \infty$ ist also eine Stelle der Unbestimmtheit, was für das ganze Problem sehr bedeutungsvoll ist. Die Verschiedenheit der Gleichungen (2) und (3) besteht hauptsächlich in ihren verschiedenen Variablenbereichen: Für die Gleichung (2), die sogenannte äußere, gilt $1 \leq \xi \leq \infty$, dagegen für die Gleichung (3) die innere, $-1 \leq \eta \leq +1$.

3. *Diskussion der Lösungstypen.* Wie von Wilson¹⁾, Jaffé²⁾ und Baber und Hassé³⁾ gezeigt worden ist, lassen sich die Lösungen der Gleichungen (2) und (3) auf mehrere Weisen in elementaren Funktionen darstellen. Mit elementaren Funktionen sind solche Funktionen gemeint, die einer linearen Differentialgleichung zweiter Ordnung mit zwei singulären Stellen genügen. Dann liegt der Gedanke nahe, die Lösungen der hier

¹⁾ Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 617, 635, 1928. — ²⁾ ZS. f. Phys. **87**, 535, 1934. — ³⁾ Proc. Cambr. Phil. Soc. **31**, 564, 1935.

betrachteten Differentialgleichungen in hypergeometrischen Funktionen zu entwickeln, die ja mit der Klasse von Funktionen zusammenfallen, die einer linearen Differentialgleichung mit drei singulären Stellen genügen. Diese Funktionen sind auch dadurch gekennzeichnet, daß sie die allgemeinsten Funktionen sind, die einer linearen Differentialgleichung zweiter Ordnung genügen, welche allein durch die Lagen und die Exponenten ihrer singulären Stellen bestimmt ist. Natürlich können mehrere verschiedene hypergeometrische Funktionen in Betracht gezogen werden. Zusammenfassend wollen wir sie mit $P(a, b, c; z)$ bezeichnen, wo a, b, c die Singularitäten bedeuten.

Für die innere Gleichung können wir gleich die zwei Lösungstypen

$$P(-1, +1, \infty; \eta) \quad \text{und} \quad P(0, \infty, \infty; \eta)$$

aufstellen, wo keine der endlichen Singularitäten bevorzugt ist. Der erste Typus liegt im Falle der Kugelfunktionen $P^m(\eta)$ vor, der zweite im Falle der Funktionen

$$(1 - \eta^2)^{\frac{m}{2}} \eta^{-m - \frac{1}{2}} J_{l + \frac{1}{2}}(i\lambda\eta),$$

wo $J_{l + \frac{1}{2}}(i\lambda\eta)$ eine Besselsche Funktion und $\lambda = \frac{2}{R} \sqrt{-E}$ ist. Wie schon Niven¹⁾ gezeigt hat, hängen die Koeffizienten der Entwicklungen in diesen beiden Funktionen miteinander sehr einfach zusammen. Schreiben wir die Lösungen

$$Y^I(\eta) = \sum_{l=m}^{\infty} a_l P_l^m(\eta),$$

bzw.

$$Y^{II}(\eta) = \sum_{l=m}^{\infty} b_l (\lambda\eta)^{-m - \frac{1}{2}} i^{-l - \frac{1}{2}} J_{l + \frac{1}{2}}(i\lambda\eta),$$

so besteht der folgende Zusammenhang

$$\frac{b_l}{b_m} = \frac{a_l}{a_m} \sqrt{2\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}.$$

Die Koeffizienten a_l genügen der Rekursionsformel

$$\begin{aligned} & \frac{(l-1-m)(l-m)}{(2l-3)(2l-1)} \lambda^2 a_{l-2} \\ & - \left[A + l(l+1) - \left\{ \frac{(l+1-m)(l+1+m)}{(2l+3)(2l+1)} + \frac{(l-m)(l+m)}{(2l+1)(2l-1)} \right\} \lambda^2 \right] a_l \\ & + \frac{(l+2+m)(l+1+m)}{(2l+5)(2l+3)} \lambda^2 a_{l+2} = 0. \end{aligned}$$

¹⁾ Phil. Trans. Roy. Soc. London **171**, 117, 1881.

Infolge des aus der Theorie der Bessel-Funktionen bekannten Ausdrucks

$$\int_{-1}^{+1} e^{st} (1-s^2)^{\frac{m}{2}} P_l^m(s) ds = \sqrt{2\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} t^{-m-\frac{1}{2}} i^{-l-\frac{1}{2}} J_{l+\frac{1}{2}}(it)$$

sind die Lösungen $Y^I(\eta)$ und $Y^{II}(\eta)$ durch die Gleichung

$$Y^{II}(\eta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-1}^{+1} e^{i\eta s} (1-\eta^2)^{\frac{m}{2}} (1-s^2)^{\frac{m}{2}} Y^I(s) ds \quad \text{für } a_m = b_m$$

miteinander verknüpft. Dieselbe Relation kann aber bis auf die Konstante $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ direkt aus der Differentialgleichung (3) für $Y(\eta)$ hergeleitet

werden. Es muß aber betont werden, daß die Lösungen $Y^I(\eta)$ und $Y^{II}(\eta)$ nur zwei verschiedene Darstellungen derselben Lösung der Differentialgleichung (3) sind. Auch können alle beide als Konvergenzverbesserungen durch Umordnung der Potenzen in der Entwicklung

$$Y(\eta) = (1-\eta^2)^{\frac{m}{2}} \sum_{v=0}^{\infty} c_v \eta^{2v} \quad \text{oder} \quad Y(\eta) = (1-\eta^2)^{\frac{m}{2}} \sum_{v=0}^{\infty} c_v \eta^{2v+1}$$

betrachtet werden. Der genannte Zusammenhang zwischen den Lösungstypen $Y^I(\eta)$ und $Y^{II}(\eta)$ gibt aber nun eine vollkommene Äquivalenz zwischen den Eigenwertbedingungen, die man in sämtlichen Fällen als transzendente Determinantengleichungen erhält. Um eine Näherungslösung des Problems zu bekommen, kann man aber die Entwicklung abbrechen und sodann einen linearen Ansatz

$$Y(\eta) = \sum_{v=0}^n c_v Y_v(\eta)$$

machen. Wenn man nun aus den so gewonnenen Eigenfunktionen einen möglichst guten Eigenwert fordert, so bietet sich die Variationsmethode dar. Nach dem Ritzschen Variationsverfahren ergeben sich die Eigenwerte aus einer endlichen Determinantengleichung

$$|J_{ik}| = 0,$$

wo

$$J_{ik} = \int_{-1}^{+1} Y_i(\eta) D Y_k(\eta) d\eta.$$

Hier bedeutet D den Differentialoperator im linken Gliede der Gleichung (3). Auf die Kugelfunktionen als Entwicklungsfunktionen angewandt, geht die neue Methode, wie ersichtlich, auf Grund der Orthogonalitätsbedingungen

der Kugelfunktionen über die alte nicht hinaus. Mit den Besselschen Funktionen erhält man aber ein abweichendes Aussehen der Elemente der Determinantengleichung. Dies ersieht man am deutlichsten aus einem Beispiel. Im Falle $m = 0$ erhält man als erste Näherung der ersten Wurzel der Determinantengleichung die Gleichung

$$|J_{00}| = 0,$$

wo die Determinante auf das einzige Glied J_{00} reduziert ist. Nun ist

$$J_{00} = \int_{-1}^{+1} Y_0 D Y_0 d\eta$$

mit

$$Y_0 = \frac{1}{\sqrt{\eta}} J_{1/2}(i\lambda\eta) = \text{const} \frac{\sinh \lambda \eta}{\eta}.$$

Hier läßt sich der Eigenwert A in geschlossener Form ausdrücken:

$$A = \frac{\lambda^2}{3} + \frac{2 + 2\lambda^2 - 2 \cosh 2\lambda + \lambda \sinh 2\lambda}{3C(2\lambda)}$$

wo

$$C(2\lambda) = \int_{-1}^{+1} \left(\frac{\sinh \lambda \eta}{\eta} \right)^2 d\eta = 1 - \cosh 2\lambda + 2\lambda \int_0^{2\lambda} \frac{\sinh t}{t} dt$$

oder in Potenzen von λ^2 :

$$A = \frac{1}{3} \lambda^2 + \frac{2}{135} \lambda^4 + \frac{4}{8505} \lambda^6 - \frac{82}{3^7 \cdot 5^3 \cdot 7} \lambda^8 + \dots \quad (4a)$$

was von der richtigen Entwicklung

$$A = \frac{1}{3} \lambda^2 + \frac{2}{135} \lambda^4 + \frac{4}{8505} \lambda^6 - \frac{26}{3^7 \cdot 5^3 \cdot 7} \lambda^8 + \dots \quad (4b)$$

überraschend wenig abweicht.

Wir wollen jetzt für die äußere Gleichung die entsprechenden Entwicklungsfunktionen aufstellen. Da die Lösungen hier im ganzen Bereiche $1 \leq \eta \leq \infty$ konvergent sein sollen, so können die Kugelfunktionen zweiter Art $Q_l^m(\eta)$ nicht verwendet werden, die ja für $\xi = 1$ logarithmisch unendlich werden. An Stelle der Bessel-Funktionen treten nun Hankel-Funktionen, die wegen des linearen Gliedes $2R\xi$ noch verallgemeinert werden müssen. Wir können sie durch das Integral

$$E_n(x) = \frac{x^{n-\sigma}}{2^{n-\sigma} n! (n-2\sigma)!} \int_1^\infty (1-s)^{n-2\sigma} (1+s)^n e^{-xs} ds$$

definieren. Diese Funktionen, die zu den Whittakerschen gehören, genügen der Differentialgleichung

$$\left\{ x^2 \frac{d^2}{dx^2} + 2x \frac{d}{dx} - x^2 + 2\sigma x - (n - \sigma)(n - \sigma + 1) \right\} E_n(x) = 0.$$

sowie den Formeln

$$\left(\frac{d}{dx} - \frac{n - \sigma}{x} \right) E_n = \frac{(n + 1)(n + 1 - 2\sigma)}{n + 1 - \sigma} E_{n+1} - \frac{\sigma}{n + 1 - \sigma} E_n,$$

$$\left(\frac{d}{dx} + \frac{n - \sigma + 1}{x} \right) E_n = \frac{1}{n - \sigma} E_{n-1} + \frac{\sigma}{n - \sigma} E_n.$$

Wird σ gleich $\frac{2}{\sqrt{-E}}$ gesetzt, können hieraus für die Koeffizienten c_n in der Entwicklung

$$X = \sum_{n=\begin{smallmatrix} 0 \\ 1 \end{smallmatrix}}^{\infty} c_n E_n(\lambda \xi)$$

die folgenden Rekursionsformeln hergeleitet werden

$$\begin{aligned} & \frac{n(n-1)(n-2\sigma)(n-2\sigma-1)}{(2n-2\sigma-3)(2n-2\sigma-1)} \lambda^2 c_{n-2} + \frac{1}{(2n-2\sigma+3)(2n-2\sigma+1)} \lambda^2 c_{n+2} \\ & + \left[\left\{ \frac{(n+1)(n+1-2\sigma)}{(2n-2\sigma+3)(2n-2\sigma+1)} + \frac{n(n-2\sigma)}{(2n-2\sigma+1)(2n-2\sigma-1)} \right\} \lambda^2 \right. \\ & \quad \left. - A - (n-\sigma)(n-\sigma+1) \right] c_n = 0, \quad (5) \end{aligned}$$

die aber nur für $m = 0$ gelten. Das übliche Verfahren — asymptotische Lösung dieser Differenzgleichung sowie der Rekursionsformeln der Funktionen E_n — zeigt nun, daß Konvergenz im Punkte $\xi = 1$ nicht stattfindet. Wie wir an einem letzten Beispiel zeigen wollen, kann indessen die betrachtete Entwicklung mit ihren Eigenwertbedingungen trotzdem gute Dienste leisten. Für kleine λ ist die zu den Rekursionsformeln (5) gehörige Determinantengleichung leicht auflösbar. Die $(n+1)$ -te Wurzel derselben lautet in der zweiten Approximation

$$\begin{aligned} A = & -(n-\sigma)(n-\sigma+1) \\ & + \left[\frac{(n+1)(n+1-2\sigma)}{(2n-2\sigma+3)(2n-2\sigma+1)} + \frac{n(n-2\sigma)}{(2n-2\sigma+1)(2n-2\sigma-1)} \right] \lambda^2 \\ & + \left[\frac{(n+1)(n+2)(n+1-2\sigma)(n+2-2\sigma)}{(2n-2\sigma+5)(2n-2\sigma+3)^3(2n-2\sigma+1)} \right. \\ & \quad \left. - \frac{n(n-1)(n-2\sigma)(n-2\sigma-1)}{(2n-2\sigma+1)(2n-2\sigma-1)^3(2n-2\sigma-3)} \right] \lambda^4. \end{aligned}$$

Zusammen mit der Formel (4) gibt dies eine für kleines R gültige Entwicklung von E .

Um jedoch im Falle der äußeren Gleichung konvergente Lösungen zu erhalten, müssen wir auf irgendeine Weise beim Auswählen einer hypergeometrischen Funktion die eine der endlichen Singularitäten hervorheben. Dann kommen wir in natürlicher Weise auf die Laguerreschen Funktionen, die im vorliegenden Problem zuerst von Hylleraas¹⁾ benutzt worden sind.

In einer früheren Mitteilung des Verfassers²⁾ ist gezeigt worden, daß die Entwicklung nach diesen Funktionen nicht nur im Bereiche $1 \leq \xi \leq \infty$ konvergent ist, sondern auch bis an den nächsten singulären Punkt $\xi = -1$. Dies Verhalten legt nahe, die Laguerreschen Funktionen auch für die Lösung der inneren Gleichung zu benutzen. Die zur Entwicklung

$$(1 - \eta^2)^{\frac{m}{2}} e^{\lambda \eta} \sum_r c_r L_r^m(2\lambda - 2\lambda\eta)$$

gehörige Rekursionsformel

$$(r+1)(r+m+1)c_{r+1} + r(r+m)c_{r-1} - [2r(r+m+1-2\lambda) + (m+1)(m+1-2\lambda) - A + \lambda^2 - m(m+1)]c_r = 0$$

führt nämlich zu einer Eigenwertbedingung, die eine asymptotische Entwicklung in λ^{-1} zuläßt:

$$A = \lambda^2 - 2\lambda(m+1+2r) + 2r^2 + 2r(m+1) + (m+1) + \frac{1}{4\lambda}[4r^3 + 6(m+1)r^2 + 2(m+1)(m+2)r + (m+1)^2] + \dots$$

Dasselbe Ergebnis fanden schon Baber und Hassé mit einer anderen Methode.

Auch für die Funktionen $E_n(x)$ kann eine bessere Anpassung als die obige dadurch erreicht werden, daß man ihre Singularität im Nullpunkt $x=0$ in $\xi=-1$ legt. Für die Koeffizienten der Entwicklung

$$X = \left(\frac{\xi-1}{\xi+1}\right)^{\frac{m}{2}} \sum_n a_n E_n(\lambda\xi + \lambda),$$

gelten dann die folgenden Rekursionsformeln

$$[A - \lambda^2 + (n-\sigma)(n-\sigma+1)]a_n - 2\lambda \frac{n+1-\sigma-m}{2n+3-2\sigma} a_{n+1} + 2\lambda \frac{(n-\sigma+m)n(n-2\sigma)}{2n-1-2\sigma} a_{n-1} = 0.$$

¹⁾ ZS. f. Phys. **71**, 739, 1931. — ²⁾ Ark. f. Mat., Astron. och Fys. 25 B, No. 10, 1936.

Genau wie oben fehlt die Konvergenz im Punkte $\xi = 1$. Für den Grundzustand erhält man in erster Näherung

$$E_0 = \frac{x^{-\sigma} e^{-x}}{2^{-\sigma} (-2\sigma)!} \int_0^{\infty} (-t)^{-2\sigma} e^{-xt} dt \\ = \text{const } x^{\sigma-1} e^{-x} \text{ oder } (\xi + 1)^{\sigma-1} e^{-\lambda \xi}.$$

4. Neuberechnung des Grundzustandes des Wasserstoffmoleküls. Indem wir uns zum Teil auf die obigen Betrachtungen stützen, wollen wir zuletzt einen Variationsansatz für den Grundzustand des Wasserstoffmoleküls machen:

$$\psi = (\xi + 1)^{\sigma-1} e^{-\lambda \xi} \frac{\sinh \lambda \eta}{\eta}.$$

Bisher war mit σ der Ausdruck $\frac{2}{\sqrt{-E}}$ gemeint. Da aber σ nur zwischen 1 und 2 variiert, setzen wir, um die Rechnungen zu vereinfachen, $\sigma = \frac{3}{2}$. Außerdem lassen wir noch λ unbestimmt. Die Energie läßt sich dann ziemlich bequem ausdrücken:

$$-E' = -E - \frac{2}{R} = \frac{\int \psi \left(A + \frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} \right) \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} - \frac{2}{R} = -\frac{A}{R^2} + \frac{2B}{R},$$

wo

$$\frac{1}{2} A N = 2 \left(1 + \alpha + \frac{3}{4\alpha} \right) C(\alpha) \\ + \left(2 + \frac{1}{\alpha} \right) \left[-\frac{4}{3} - \frac{5}{6} \alpha^2 + \frac{4}{3} \cosh \alpha + \frac{\alpha}{6} \sinh \alpha - \frac{\alpha^2}{6} C(\alpha) \right],$$

$$\frac{1}{2} B N = 2 \left(2 + \frac{3}{\alpha} + \frac{2}{\alpha^2} \right) C(\alpha) - \frac{1}{2} N,$$

$$N = \left(2 + \frac{5}{\alpha} + \frac{8}{\alpha^2} + \frac{6}{\alpha^3} \right) C(\alpha) - \left(2 + \frac{1}{\alpha} \right) \left(\frac{\sinh \alpha}{\alpha} - 1 \right),$$

$$C(\alpha) = \int_{-1}^{+1} \left(\frac{\sinh \frac{\alpha}{2} \eta}{\eta} \right)^2 d\eta = 1 - \cosh \alpha + \alpha \int_0^{\alpha} \frac{\sinh t}{t} dt,$$

$$\alpha = 2\lambda,$$

$$d\tau = \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi.$$

Für einen bestimmten Wert von $\alpha = 2\lambda$ wird $-E$ zu einem Maximum für $R = \frac{A}{B}$. Dann hat $-E$ den Wert $-E = \frac{B^2}{A}$, dessen größter Wert gleich

$$\underline{1,20520}$$

ist, welcher für $\lambda = 1,539$ erreicht ist, wobei $R = 1,9994$. Das Ergebnis weicht nur um 0,00007 von dem von Hylleraas mit exakten Lösungen berechneten Werte ab.

Ich möchte zum Schluß die Gelegenheit benutzen, um Herrn Prof. E. A. Hylleraas für viele wertvolle Besprechungen während meines Aufenthaltes in Bergen im Sommer 1936 zu danken.

Herrn Prof. O. Klein danke ich für sein förderndes Interesse und freundliches Entgegenkommen herzlichst.

Schlußbemerkung. Nach der Ausarbeitung dieses Aufsatzes erschien eine Arbeit von Hylleraas¹⁾, die zwar denselben Zweck wie die obige hat, aber im wesentlichen in eine andere Richtung geht.

¹⁾ Ann. Inst. Henri Poincaré, Vol. VII, 1937.

Über eine Methode zur Berechnung der Lage und Breite des Energiebandes der Valenzelektronen in Alkalimetallen.

Von Paul Gombás in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. September 1938.)

Es wird auf Grund des Ritzschen Approximationsverfahrens eine Methode zur analytischen Berechnung der Lage und Breite des Energiebandes der Valenzelektronen in Alkalimetallen ausgearbeitet und auf das metallische Kalium angewendet. Es werden die ersten drei Näherungen durchgerechnet, wobei sich zeigt, daß das Verfahren gut konvergiert. In dritter Näherung erhält man für den unteren Rand H_1 , oberen Rand H_2 und die Breite B des Energiebandes: $H_1 = -6,04$ e-Volt, $H_2 = +0,28$ e-Volt, $B = 6,32$ e-Volt. Die Resultate werden besprochen.

1. Einleitung. Das Energiespektrum der festen Körper besteht aus Energiebändern, deren Lage und Breite für viele den festen Körper betreffenden Fragen von wesentlicher Bedeutung ist. Im folgenden befassen wir uns mit den Alkalimetallen und entwickeln eine Methode, mit welcher man die Lage und Breite des Energiebandes der Valenzelektronen auf analytischem Wege einfach berechnen kann.

Das Metall können wir uns im folgenden aus Elementarzellen von der Größe des Atomvolumens aufgebaut denken, welche wir mit Kugeln vom gleichen Volumen approximieren¹⁾.

Aus der Theorie der Alkalimetalle²⁾ folgt, daß man den unteren Rand des Energiebandes der Valenzelektronen und die Eigenfunktion ψ_1 in diesem Zustande aus der Schrödinger-Gleichung des Valenzelektrons mit der Randbedingung

$$\left(\frac{\partial \psi_1}{\partial r}\right)_{r=R} = 0 \quad (1)$$

erhält, wo r die Entfernung vom Kern und R den Radius der Elementarkugel bedeutet.

Den oberen Rand des Energiebandes und die Eigenfunktion ψ_2 in diesem Zustande erhält man aus derselben Schrödinger-Gleichung mit der Randbedingung

$$(\psi_2)_{r=R} = 0. \quad (2)$$

¹⁾ E. Wigner u. F. Seitz, Phys. Rev. (2) **43**, 804, 1933; **46**, 509, 1934.

— ²⁾ Vgl. z. B. H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle, Struktur und Eigenschaften der Materie. Bd. XVIII. Berlin, Jul. Springer, 1936.

Die Eigenfunktionen ψ_1 und ψ_2 sind kugelsymmetrisch.

Die Breite des Energiebandes ergibt sich aus der Differenz der entsprechenden Eigenwerte.

2. *Das Pauli-Prinzip.* Bevor wir mit der Herleitung der Methode beginnen, befassen wir uns mit der statistisch berechneten kinetischen Energieänderung, also mit der Änderung der Fermischen Nullpunktsenergie eines Elektronengases, welche zufolge der Änderung der Elektronendichte zustande kommt. Diese Energieänderung ist im engen Zusammenhang mit dem Pauli-Prinzip und wir wollen im folgenden von diesem Zusammenhang Gebrauch machen.

Um ein konkretes Beispiel vor Augen zu haben, betrachten wir die Änderung der statistischen kinetischen Elektronenenergie eines Ions mit abgeschlossenen Elektronenschalen bei Hinzufügen von Valenzelektronen. Wir wollen dabei annehmen, daß sich die Elektronendichten einfach superponieren. Es sei ν die Elektronendichte des Ions und ϱ die Elektronendichte der Valenzelektronen, dann ist die kinetische Energieänderung

$$\delta K = \gamma \int [(\nu + \varrho)^{5/3} - (\nu^{5/3} + \varrho^{5/3})] d\tau, \quad (3)$$

$$\gamma = \frac{3\pi^2}{10} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \varepsilon^2 a_H, \quad (4)$$

wo $d\tau$ das Volumenelement, ε die positive Elementarladung und a_H den ersten H -Radius bedeutet. Die Integration ist im Falle eines freien Ions auf den ganzen Raum, im Falle eines Metallions auf die Elementarkugel auszudehnen. ν kann man als bekannt betrachten, da man es z. B. aus den Hartreeschen Tabellen einfach entnehmen kann. ϱ wollen wir einstweilen ebenfalls als bekannt annehmen und es soll ϱ gerade so wie ν kugelsymmetrisch sein.

Wir wollen nun den Ausdruck (3) für unsere Zwecke etwas umformen. Wenn man den Radius r_0 bestimmt, für welchen

$$\nu(r_0) = \varrho(r_0) \quad (5)$$

ist, so wird hierdurch der Raum in zwei Teile geteilt und zwar in den Teil τ_1 , wo $\nu > \varrho$ ist und in τ_2 , wo $\nu < \varrho$ ist. In diesen beiden Raumteilen kann man den Integranden in (3) in einer Reihe entwickeln, wobei man mit Vernachlässigung von kleinen Gliedern höherer Ordnung erhält

$$\delta K = \frac{5}{3} \gamma \int_{\tau_1} \nu^{2/3} \varrho d\tau - \gamma \int_{\tau_1} \varrho^{5/3} d\tau + \frac{5}{3} \gamma \int_{\tau_2} \nu \varrho^{2/3} d\tau - \gamma \int_{\tau_2} \nu^{5/3} d\tau. \quad (6)$$

Oder wenn man im ersten Glied der rechten Seite die Integration auf den ganzen in Frage kommenden Raum, $\tau_1 + \tau_2$, ausdehnt und das hierdurch hinzuaddierte Glied abzieht, erhält man¹⁾

$$\delta K = \frac{5}{3} \gamma \int_{\tau_1 + \tau_2} v^{2/3} \varrho d\tau - \frac{5}{3} \gamma \int_{\tau_2} v^{2/3} \varrho d\tau - \gamma \int_{\tau_1} \varrho^{5/3} d\tau + \frac{5}{3} \gamma \int_{\tau_2} v \varrho^{2/3} d\tau - \gamma \int_{\tau_2} v^{5/3} d\tau. \quad (7)$$

Die zufolge des Hinzufügens von Elektronenladung entstehende Energieerhöhung δK ist eine Folge des Pauli-Prinzips. Diese Energieänderung, welche eine Abstoßungsenergie ist, hindert die Valenzelektronen daran, tief in den Atomrumpf zu stürzen. Man kann also das Pauli-Prinzip bzw. die Besetzungsvorschrift für die Valenzelektronen dadurch in Betracht ziehen, daß man zum Schrödingerschen Energieausdruck der Valenzelektronen die Energie δK hinzunimmt. Die Analogie des Pauli-Prinzips mit einer Abstoßungskraft tritt z. B. beim Elektronenaufbau der Atome hervor, wo die äußeren Elektronen eben durch das Pauli-Prinzip daran gehindert werden, in den Atomrumpf zu stürzen.

Bisher haben wir ϱ als bekannt betrachtet. Man kann aber die hier gegebenen Ausführungen zur Bestimmung der Eigenfunktionen der Valenzelektronen bzw. zur Bestimmung von ϱ heranziehen, was wir im folgenden tun wollen. Man hat dann aus dem mit δK ergänzten Schrödingerschen Energieausdruck der Valenzelektronen den möglichst tiefsten Energiezustand der Valenzelektronen mit Hilfe des Ritzschen Approximationsverfahrens zu bestimmen und braucht für die Valenzelektronen keine Besetzungsvorschrift mehr zu berücksichtigen, da dieser ja schon durch Hinzufügen der Energie δK zum Schrödingerschen Energieausdruck Rechnung getragen ist.

Bei der praktischen Durchführung ist es wichtig, daß im Ausdruck (7) das erste Glied der rechten Seite, in welchem die Integration auf den ganzen in Frage kommenden Raum, $\tau_1 + \tau_2$, ausgedehnt wird, das wesentliche ist und die anderen nur eine relativ kleine Korrektur geben. Man kann also δK durch das erste Glied der rechten Seite von (7) approximieren, welches man so auffassen kann, daß auf die Valenzelektronen von den Rumpfelektronen eine Abstoßungskraft ausgeübt wird, deren Potential $-\frac{5}{3} \frac{\gamma}{\epsilon} v^{2/3}$ beträgt. Dies bedeutet also, daß wir das Pauli-Prinzip mit Vernachlässigung von kleinen Gliedern höherer Ordnung dadurch in Betracht ziehen können,

¹⁾ Diese Umformung ist der folgenden halber wichtig.

daß wir zum elektrostatischen Potential χ des Ions dieses Potential hinzunehmen. Wir führen also das Potential

$$V = \chi - \frac{5}{3} \frac{\gamma}{\epsilon} r^{2/3} = \chi - \kappa (\Delta \chi)^{2/3}, \quad (8)$$

$$\kappa = \frac{5\gamma}{3(4\pi)^{2/3} \epsilon^{5/3}} \quad (9)$$

ein¹⁾ und bilden mit diesem den Schrödingerschen Energieausdruck, aus welchem wir die Eigenfunktion und die Energie des tiefsten Energiezustandes unter Berücksichtigung der Randbedingungen mit Hilfe des Ritzschen Approximationsverfahrens bestimmen. Es ist aber zu beachten, daß man hierbei nur das erste Glied der rechten Seite von (7) im Energieausdruck berücksichtigt hat, was zur näherungsweisen Bestimmung der Eigenfunktion durchaus genügt. Den Wert der Energie wird man aber noch korrigieren, indem man zu diesem nachträglich noch die Energie

$$\eta = - \frac{5}{3} \gamma \int_{\tau_2} r^{2/3} \varrho \, d\tau - \gamma \int_{\tau_1} \varrho^{5/3} \, d\tau + \frac{5}{3} \gamma \int_{\tau_2} r \varrho^{2/3} \, d\tau - \gamma \int_{\tau_2} r^{5/3} \, d\tau \quad (10)$$

hinzuzaddiert.

Daß η im Schrödingerschen Energieausdruck, welcher zur Bestimmung der Eigenfunktion dient, nicht mitberücksichtigt wurde, hat seinen Grund darin, daß einerseits, wie schon erwähnt, η im Verhältnis zum ersten Glied der rechten Seite von (7) klein ist und so den Verlauf der Eigenfunktion nur wenig beeinflusst, andererseits aber darin, daß η zur praktischen Durchführung der Rechnungen ungeeignet ist, da man τ_1 und τ_2 ohne die Kenntnis von ϱ bzw. der Eigenfunktion nicht bestimmen kann, also auch η nicht berechnen kann.

Für die Eigenfunktion kann man natürlich mit dem hier geschilderten Verfahren nur außerhalb des Atomrumpfes eine gute Näherung erwarten, im Innern des Atomrumpfes kann die Eigenfunktion nur eine grobe Näherung geben¹⁾. Für die Energie erhält man, wie wir sehen werden, recht gute Näherungswerte.

Der hier besprochene Zusammenhang zwischen der Energieänderung δK und dem Pauli-Prinzip wurde vom Verfasser in einer früheren Arbeit²⁾ zur Bestimmung der Elektronenverteilung der Alkalimetalle herangezogen und schon früher von Hellmann³⁾ zur Berechnung der Bindung der K_2 - und KH -Moleküle angewendet.

¹⁾ Dabei wurde von der elektrostatischen Beziehung $\Delta \chi = 4\pi \epsilon \varrho$ Gebrauch gemacht. — ²⁾ Vgl. hierzu P. Gombás, ZS. f. Phys. **108**, 509, 1938. —

³⁾ H. Hellmann, Acta Physicochimica **1**, 913, 1935.

3. *Die Methode.* Wir gehen nun zur Anwendung des Ritzschen Approximationsverfahrens über. Hierzu bilden wir den Energieausdruck

$$E_i = - \int_{\tau} \psi_i^* V \varepsilon \psi_i d\tau - \frac{1}{2} \varepsilon^2 a_H \int_{\tau} \psi_i^* \Delta \psi_i d\tau, \quad (11)$$

$$(i = 1, 2),$$

wobei ψ_1 und ψ_2 den Randbedingungen (1) bzw. (2) zu genügen haben und auf 1 normiert sind. τ ist das Volumen der Elementarkugel¹⁾. Für ψ_1 und ψ_2 machen wir einen Ansatz mit unbestimmten Parametern, welcher der Randbedingung (1) bzw. (2) genügt und bestimmen die Parameter aus der Minimumsforderung von E_1 bzw. E_2 .

Wie aus dem weiter oben Gesagten hervorgeht, hat man den Energieausdruck (11) nachträglich noch mit η_i zu korrigieren, so daß man für die Energie erhält

$$H_i = E_i + \eta_i \quad (12)$$

mit

$$\eta_i = - \frac{5}{3} \gamma \int_{\tau_2} r^{2/3} \varrho_i d\tau - \gamma \int_{\tau_1} \varrho_i^{5/3} d\tau + \frac{5}{3} \gamma \int_{\tau_2} r \varrho_i^{2/3} d\tau - \gamma \int_{\tau_2} r^{5/3} d\tau, \quad (13)$$

$$\varrho_i = \psi_i \psi_i^*, \quad (14)$$

$$(i = 1, 2).$$

H_1 ist der untere Rand, also die Energie des tiefsten Energiezustandes und H_2 der obere Rand, also die Energie des höchsten Energiezustandes des Energiebandes der Valenzelektronen. Die Breite B des Bandes wird

$$B = H_2 - H_1. \quad (15)$$

Es ist weiterhin zweckmäßig, V in folgender Gestalt zu schreiben:

$$V = \frac{\varepsilon}{r} + \left(\chi - \frac{\varepsilon}{r} \right) - \kappa (\Delta \chi)^{2/3}, \quad (16)$$

wo das erste Glied das Coulombsche Potential des Ions bedeutet, das zweite das nicht-Coulombsche elektrostatische Potential des Ions ist und das dritte, wie schon erwähnt, dem Pauli-Prinzip Rechnung trägt. Die zwei letzten Glieder der rechten Seite in (16) sind außerhalb des Atomrumpfes praktisch 0.

¹⁾ ψ_i^* bedeutet wie üblich die zu ψ_i konjugiert komplexe Funktion.

Der Kürze halber führen wir folgende Bezeichnungen ein:

$$U_i = - \int_{\tau} \psi_i^* \frac{\varepsilon^2}{r} \psi_i d\tau, \quad (17)$$

$$W_i = - \int \psi_i^* \varepsilon \left[\chi - \frac{\varepsilon}{r} - \kappa (\Delta \chi)^{2/3} \right] \psi_i d\tau, \quad (18)$$

$$T_i = \frac{1}{2} \varepsilon^2 a_H \int_{\tau} \psi_i^* \Delta \psi_i d\tau, \quad (19)$$

$$E_i = U_i + W_i + T_i \quad (i = 1, 2). \quad (20)$$

Die Integrale sind auf die Elementarkugel auszudehnen. In W_i kann man aber die Integration, da wir uns hier nur auf die Gleichgewichtslage des Metallgitters beschränken, auf den ganzen Raum ausdehnen, da die Ausdrücke $\chi - \varepsilon/r$ und $(\Delta \chi)^{2/3}$ in den äußeren Gebieten der Elementarkugel praktisch 0 sind, wodurch die numerischen Rechnungen wesentlich vereinfacht werden.

Wenn wir uns auf die Umgebung der Gleichgewichtslage des Metallgitters beschränken, so können wir ψ_i als eine Potenzreihe von r bzw. r^i ($i > 0$) ansetzen. Ein allgemeinerer Ansatz mit welchem man für $R \rightarrow \infty$ auch die Eigenfunktion und Ionisierungsenergie des freien Atoms erhalten könnte, wäre eine Potenzreihe multipliziert mit einem exponentiellen Faktor, welcher das Verschwinden der Eigenfunktion für $R = \infty$ garantiert. Da aber der exponentielle Faktor die numerischen Rechnungen ganz wesentlich erschwert und wir uns hier sowieso nur für die Gleichgewichtslage des Metallgitters interessieren, setzen wir ψ_i als eine einfache Potenzreihe an. Es zeigte sich, daß eine möglichst rasche Konvergenz durch folgenden Ansatz erzielt werden kann:

$$\psi_i = D_i \left(1 + \sum_{k=1}^n \lambda_{ik} x^{k/2} \right) \quad (21)$$

($i = 1, 2$)

$$x = \left(\frac{r}{R} \right)^{1/2}, \quad (22)$$

wo D_i den Normierungsfaktor bezeichnet und die λ_{ik} die aus der Minimumforderung von E_i zu bestimmenden Parameter sind. Wir möchten hierbei noch hervorheben, daß man für ψ_1 und ψ_2 keine verschiedenen Ansätze zu machen braucht, da sich der Ansatz (21) für beide Eigenfunktionen gut eignet.

Der Normierungsfaktor D_i in (21) wird aus der Normierungsbedingung

$$\int_{\tau} \psi_i^* \psi_i d\tau = 1 \quad (23)$$

$$(i = 1, 2)$$

bestimmt.

ψ_1 hat folgender Randbedingung zu genügen,

$$\left(\frac{\partial \psi_1}{\partial r} \right)_{r=R} = \left(\frac{1}{2R} \frac{\partial \psi_1}{\partial x} \right)_{x=1} = 0 \quad (24)$$

aus welcher man erhält

$$\sum_{k=1}^n k \lambda_{1k} = 0. \quad (25)$$

ψ_2 muß der Randbedingung

$$(\psi_2)_{r=R} = (\psi_2)_{x=1} = 0 \quad (26)$$

genügen, woraus

$$1 + \sum_{k=1}^n \lambda_{2k} = 0 \quad (27)$$

folgt.

In beiden Fällen ($i = 1, 2$) besteht also zwischen den Parametern ein Zusammenhang, mit dessen Hilfe man einen dieser Parameter, z. B. λ_{i1} aus ψ_i eliminieren kann. Wenn man dies tut, wird ψ_i eine Funktion von $\lambda_{i2}, \lambda_{i3}, \dots, \lambda_{in}$, welche der Bedingung (24) bzw. (26) genügt. Die mit diesem ψ_i berechnete Energie wird ebenfalls eine Funktion von $\lambda_{i2}, \lambda_{i3}, \dots, \lambda_{in}$, zu deren Bestimmung man folgendes Gleichungssystem erhält

$$\frac{\partial E_i}{\partial \lambda_{i2}} = 0, \quad \frac{\partial E_i}{\partial \lambda_{i3}} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial E_i}{\partial \lambda_{in}} = 0, \quad (28)$$

$$(i = 1, 2)$$

welches $n - 1$ Gleichungen zur Bestimmung der $n - 1$ Parameter enthält, womit diese also eindeutig festgelegt sind.

n gibt den Grad der Näherung. Wir geben ψ_1 und ψ_2 für die ersten drei Näherungen an. Und zwar wird in dritter Näherung ($n = 3$), wenn man aus (21) λ_{11} mit Hilfe von (25) eliminiert,

$$\psi_1 = D_1 [1 + \mu_1 (2x - x^2) + \sigma_1 (3x - x^3)], \quad (29)$$

wobei wir statt $-\lambda_{12}$ und $-\lambda_{13}$ kurz μ_1 und σ_1 setzten.

Für ψ_2 findet man ebenfalls in dritter Näherung, wenn man aus (21) λ_{21} mit der Beziehung (27) eliminiert,

$$\psi_2 = D_2 [1 - x + \mu_2 (x - x^2) + \sigma_2 (x - x^3)], \quad (30)$$

wo wir analog statt $-\lambda_{22}$ und $-\lambda_{23}$ kurz μ_2 und σ_2 gesetzt haben.

Aus diesen Ausdrücken der Eigenfunktionen der dritten Näherung erhält man die der zweiten Näherung für $\sigma_1 = 0$ bzw. $\sigma_2 = 0$ und die der ersten Näherung für $\mu_1 = 0$, $\sigma_1 = 0$ bzw. $\mu_2 = 0$, $\sigma_2 = 0$.

Die Normierungsfaktoren D_i werden aus (23) berechnet. Mit den normierten Eigenfunktionen wird dann die Energie E_i aus (17), (18), (19) und (20) bestimmt. Die Berechnung von D_i , U_i und T_i kann sehr einfach durchgeführt werden und zwar erhält man in dritter Näherung

$$D_1 = 3^{1/2} [4\pi R^3 (1 + \frac{27}{14}\mu_1 + \frac{14}{15}\mu_1^2 + \frac{203}{55}\mu_1\sigma_1 + \frac{80}{21}\sigma_1 + \frac{73}{20}\sigma_1^2)]^{-1/2}, \quad (31)$$

$$D_2 = 84^{1/2} [4\pi R^3 (1 + \frac{4}{3}\mu_2 + \frac{7}{15}\mu_2^2 + \frac{266}{155}\mu_2\sigma_2 + \frac{34}{15}\sigma_2 + \frac{77}{55}\sigma_2^2)]^{-1/2}, \quad (32)$$

$$U_1 = -4\pi\epsilon^2 D_1^2 R^2 (\frac{1}{2} + \frac{14}{15}\mu_1 + \frac{37}{84}\mu_1^2 + \frac{109}{63}\mu_1\sigma_1 + \frac{64}{35}\sigma_1 + \frac{17}{10}\sigma_1^2), \quad (33)$$

$$U_2 = -4\pi\epsilon^2 D_2^2 R^2 (\frac{1}{30} + \frac{4}{105}\mu_2 + \frac{1}{84}\mu_2^2 + \frac{5}{126}\mu_2\sigma_2 + \frac{13}{210}\sigma_2 + \frac{1}{30}\sigma_2^2), \quad (34)$$

$$T_1 = 4\pi\epsilon^2 a_H D_1^2 R (\frac{1}{60}\mu_1^2 + \frac{111}{140}\mu_1\sigma_1 + \frac{3}{32}\sigma_1^2), \quad (35)$$

$$T_2 = 4\pi\epsilon^2 a_H D_2^2 R (\frac{1}{16} + \frac{3}{40}\mu_2 + \frac{7}{240}\mu_2^2 + \frac{29}{280}\mu_2\sigma_2 + \frac{1}{8}\sigma_2 + \frac{3}{32}\sigma_2^2). \quad (36)$$

Aus diesen Ausdrücken erhält man für $\sigma_1 = 0$ bzw. $\sigma_2 = 0$ die entsprechenden Ausdrücke in zweiter Näherung und für $\mu_1 = 0$, $\sigma_1 = 0$ bzw. $\mu_2 = 0$, $\sigma_2 = 0$ in erster Näherung. Wie man sieht, enthalten die obigen Ausdrücke mit Ausnahme von R nur universelle Konstanten, sie sind also vom Metallion unabhängig.

Die Berechnung von W_i ist etwas schwieriger, wir befassen uns damit weiter unten für den Fall des metallischen Kaliums ausführlich. Hier wollen wir nur feststellen, daß man auch W_i in einer zu U_i analogen Gestalt darstellen kann, wobei aber die Koeffizienten von μ_i , σ_i , deren Potenzen und Produkt nicht nur von R , sondern auch vom Potential und der Elektronenverteilung des betreffenden Alkaliions abhängen.

Man erhält also für E_i in dritter Näherung

$$E_i = -A_{i0} \frac{1 + A_{i1}\mu_i + A_{i2}\mu_i^2 + A_{i3}\mu_i\sigma_i + A_{i4}\sigma_i + A_{i5}\sigma_i^2}{1 + B_{i1}\mu_i + B_{i2}\mu_i^2 + B_{i3}\mu_i\sigma_i + B_{i4}\sigma_i + B_{i5}\sigma_i^2}, \quad (37)$$

($i = 1, 2$)

wo die Koeffizienten A_{ij} und B_{ij} von μ_i und σ_i unabhängig sind.

Für die erste Näherung ist $\mu_i = 0$, $\sigma_i = 0$, es wird also

$$E_i = -A_{i0}. \quad (38)$$

In zweiter Näherung ist $\sigma_i = 0$ und man hat μ_i aus der Forderung

$$\frac{\partial E_i}{\partial \mu_i} = 0 \quad (39)$$

($i = 1, 2$)

zu bestimmen, aus welcher man für μ_i folgende quadratische Gleichung erhält:

$$(A_{i2} B_{i1} - A_{i1} B_{i2}) \mu_i^2 + 2(A_{i2} - B_{i2}) \mu_i + A_{i1} - B_{i1} = 0 \quad (40)$$

$$(i = 1, 2)$$

Von den beiden Wurzeln dieser Gleichung hat man diejenige zu gebrauchen, für welche E_i den kleineren Wert hat.

In dritter Näherung hat man zur Bestimmung von μ_i , σ_i folgendes Gleichungssystem

$$\frac{\partial E_i}{\partial \mu_i} = 0, \quad \frac{\partial E_i}{\partial \sigma_i} = 0, \quad (41)$$

$$(i = 1, 2)$$

welches für μ_i bzw. σ_i auf Gleichungen vierten Grades führt. Diese Gleichungen geben je 4 Wurzeln, von denen man dasjenige Wertepaar μ_i , σ_i zu benutzen hat, für welches E_i den kleinsten Wert besitzt.

Nachdem man ψ_i und E_i ermittelt hat, erhält man mit diesen Resultaten H_1 , H_2 und B aus (12), (13), (14) und (15).

4. Resultate für das metallische Kalium. Wir haben mit der hier entwickelten Methode die Lage und Breite des tiefsten Energiebandes der Valenzelektronen des metallischen Kaliums für den empirisch bestimmten Gleichgewichtsabstand des Gitters ($R = 4,766 a_H$) berechnet. Das Potential χ und die Elektronendichte $\Delta\chi/4\pi\epsilon$ des Ions wurde aus den Hartreeschen Tabellen bestimmt. Um die numerischen Rechnungen zu vereinfachen, haben wir den Ausdruck $\chi - \frac{\epsilon}{r} = \alpha (\Delta\chi)^{2/3}$ mit der folgenden Funktion

$$h(r) = -\alpha r e^{-\frac{1,8}{a_H} r} \quad (42)$$

approximiert¹⁾, wo α so gewählt wurde, daß das über den ganzen Raum erstreckte Integral von $h(r)$ mit dem entsprechenden Integral von $\chi - \frac{\epsilon}{r} = \alpha (\Delta\chi)^{2/3}$ gleich ist, wo χ und $\Delta\chi$ aus den Hartreeschen Tabellen berechnet wurden. Hieraus folgt

$$\alpha = \frac{53,5 \cdot 1,8^4 \cdot \epsilon}{24 \cdot \pi \cdot a_H^2} \quad (43)$$

¹⁾ Vgl. P. Gombás, l. c., wo die Approximation ausführlich besprochen wurde.

Durch diese Normierung stimmt für den unteren Rand des Bandes in erster Näherung die mit der Näherungsfunktion (42) berechnete Energie mit derjenigen überein, welche man mit der entsprechenden Hartreeschen exakten Funktion erhält. Wir führten die Rechnungen für die ersten drei Näherungen durch, wobei wir statt der exakten Funktion die Näherungsfunktion (42) benutzten, was die Genauigkeit der Resultate nur ganz unwesentlich beeinflußt¹⁾.

Die Resultate sind die folgenden:

1. Erste Näherung, $n = 1$:

$$\psi_1 = \left(\frac{3}{4\pi R^3} \right)^{1/2}, \quad \psi_2 = \left(\frac{84}{4\pi R^3} \right)^{1/2} (1 - x), \quad (44)$$

$$E_1 = -0,196\,75 \frac{\varepsilon^2}{a_H}, \quad E_2 = +0,114\,33 \frac{\varepsilon^2}{a_H}. \quad (45)$$

2. Zweite Näherung, $n = 2$:

$$\mu_1 = -7,041, \quad \mu_2 = 6,768. \quad (46)$$

Durch Einsetzen von μ_1 und μ_2 in die Ausdrücke (29), (31) bzw. (30), (32) erhält man für $\sigma_1 = 0$ bzw. $\sigma_2 = 0$ die Eigenfunktionen in zweiter Näherung.

Für E_1 und E_2 ergibt sich

$$E_1 = -0,200\,23 \frac{\varepsilon^2}{a_H}, \quad E_2 = +0,089\,21 \frac{\varepsilon^2}{a_H}. \quad (47)$$

3. Dritte Näherung, $n = 3$:

$$\mu_1 = 5,180, \quad \mu_2 = -1,062, \quad (48)$$

$$\sigma_1 = -7,035, \quad \sigma_2 = 1,751. \quad (49)$$

Wenn man μ_1, σ_1 und μ_2, σ_2 in die Ausdrücke (29), (31) bzw. (30), (32) einsetzt, erhält man die Eigenfunktionen in dritter Näherung.

Für E_1 und E_2 folgt

$$E_1 = -0,200\,78 \frac{\varepsilon^2}{a_H}, \quad E_2 = +0,086\,77 \frac{\varepsilon^2}{a_H}. \quad (50)$$

¹⁾ Bei der Wahl der Funktion $h(r)$ hat man darauf zu achten, daß diese auch im Inneren des Atomrumpfes den Mittelwert der Funktion $\chi - \frac{\varepsilon}{r} - \kappa(\Delta\chi)^{2/3}$ gut approximiert, da man sonst für W_2 unrichtige Werte erhält, denn ψ_2 ist im Innern des Atomrumpfes groß. Die Funktion (42) ist dementsprechend gewählt worden, so daß die erwähnte Ungenauigkeit unbedeutend wird.

Wir haben nun noch die Korrektionsenergien η_1 und η_2 zu berechnen. Mit den Eigenfunktionen der dritten Näherung ergibt sich¹⁾

$$\eta_1 = -0,0223 \frac{\varepsilon^2}{a_H}, \quad \eta_2 = -0,0762 \frac{\varepsilon^2}{a_H}. \quad (51)$$

Mit diesen Werten und den Energien (50) folgt aus Formel (12) für die Ränder des Bandes und die Bandbreite in dritter Näherung umgerechnet in e-Volt-Einheiten

$$H_1 = -6,04 \text{ e-Volt}, \quad H_2 = +0,28 \text{ e-Volt}, \quad (52)$$

$$B = 6,32 \text{ e-Volt}. \quad (53)$$

Die Resultate für H_1 und H_2 in erster und zweiter Näherung unterscheiden sich von denen der dritten Näherung nur ganz minimal.

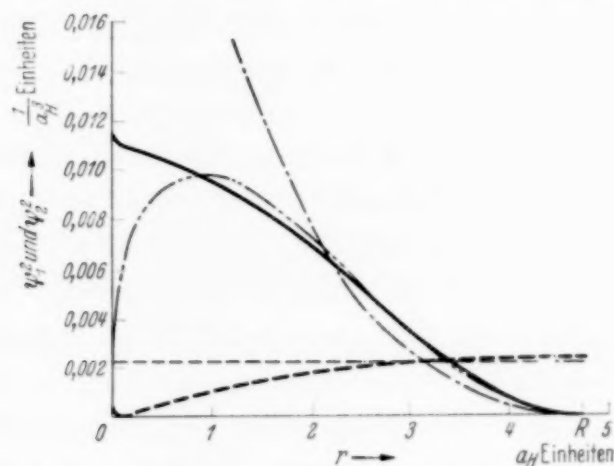


Fig. 1. ψ_1^2 und ψ_2^2 als Funktion von r für das metallische Kalium.

- ψ_1^2 erste Näherung,
- ψ_1^2 zweite Näherung²⁾,
- · - · - ψ_2^2 erste Näherung,
- · · · · ψ_2^2 zweite Näherung,
- ψ_2^2 dritte Näherung.

Den Verlauf von ψ_1^2 und ψ_2^2 in den ersten drei Näherungen zeigt die Fig. 1.

5. Diskussion. Wie ein Vergleich der Energien E_i in den ersten drei Näherungen zeigt, ist die Konvergenz gut, so daß man die Werte von H_1, H_2

¹⁾ Wie man sieht, ist $|\eta_2|$ bedeutend größer als $|\eta_1|$, der Betrag der gesamten Korrektionsenergie, $|\eta_2 - \eta_1|$ beträgt aber nur rund $1/5 B$. — ²⁾ In der dritten Näherung zeigt ψ_1^2 praktisch denselben Verlauf wie in der zweiten. Im Innern des Atomrumpfes ist ψ_1^2 in dritter Näherung etwas kleiner und dementsprechend außerhalb des Atomrumpfes etwas größer als in der zweiten Näherung.

und B in dritter Näherung schon als eine gute Approximation betrachten kann. Wie man sieht, konvergiert E_1 bedeutend besser als E_2 , was eine Folge davon ist, daß die Randbedingung (1) den Verlauf der Eigenfunktion in den äußeren Gebieten der Elementarkugel besser determiniert als die Randbedingung (2). Aus der Fig. 1 sieht man, daß auch die Eigenfunktionen ziemlich gut konvergieren¹⁾. Besonders gut ist die Konvergenz für den unteren Rand des Bandes, wo ψ_1^2 in zweiter und dritter Näherung praktisch denselben Verlauf zeigt. Die Eigenfunktionen können natürlich nur außerhalb des Atomrumpfes eine gute Approximation geben.

Die Energien H_1 und H_2 sind durchweg etwas zu hoch, denn wir haben bei ihrer Berechnung negative Energien, welche von höherer Ordnung klein sind, vernachlässigt. Und zwar vernachlässigten wir die Austauschwechselwirkung des Valenzelektrons mit den Elektronen des Atomrumpfes und die Polarisierung des Atomrumpfes durch das Valenzelektron, welche beide zu H_i einen kleinen negativen Betrag geben.

Über die Größe der vernachlässigten Energie können wir uns orientieren, indem wir die hier entwickelte Methode auf das freie Kaliumatom anwenden und die Ionisierungsenergie berechnen²⁾. Man erhält einen guten Näherungswert und zwar ergibt sich mit dem einfachen Ansatz $\psi = Dr^3 e^{-\lambda r}$ für die Ionisierungsenergie³⁾ 3,73 e-Volt, während der empirische Wert 4,32 e-Volt beträgt. Der theoretische Wert ist also um 0,59 e-Volt zu hoch, was ebenfalls auf die Vernachlässigung der Polarisierung und der Austauschwechselwirkung des Valenzelektrons mit den Rumpfelektronen zurückzuführen ist. Die durch diese Effekte bedingte zusätzliche Energie ist beim metallischen Kalium von gleicher Größenordnung und hat das gleiche Vorzeichen. Mit Berücksichtigung dieser Energie erhält man also für H_i tiefere Werte. Und zwar ist, wie man leicht einsieht, der Betrag dieser zusätzlichen Energie für den oberen Rand größer als für den unteren, so daß sich die Bandbreite bei Hinzunahme dieser Energie etwas verkleinern wird, was sehr befriedigend ist, denn der experimentelle Wert ist etwas kleiner als der hier berechnete. Dies folgt daraus, daß die Bandbreite der Valenzelektronen in Alkalimetallen etwas kleiner ist als für freie Elektronen, für welche man beim Kalium 5,88 e-Volt erhält. Die Berücksichtigung der Austauschwechsel-

¹⁾ In der ersten Näherung ist ψ_2^2 im Innern des Atomrumpfes wesentlich größer als in der zweiten und dritten Näherung. Dies folgt daraus, daß man in der ersten Näherung in ψ_2 nur einen Parameter hat, welcher aus der Randbedingung (26) bestimmt wird, man kann also für ψ_2 in der ersten Näherung keine bessere Approximation erwarten. — ²⁾ Die ausführlichen Berechnungen erscheinen demnächst. — ³⁾ $|\eta|$ ist hier im Verhältnis zur ganzen Ionisierungsenergie sehr klein.

wirkung der Valenzelektronen mit den Rumpfelektronen und der Polarisierung verbessern also unsere Resultate¹⁾.

Man kann die hier gegebene Methode auch zur Berechnung der Energiebandbreite als Funktion des Atomabstandes anwenden. Man wird dann statt (21) für ψ_i folgenden Ansatz machen

$$\psi_i = D_i e^{-\lambda_{i0} r^{1/2}} \left(1 + \sum_{k=1}^n \lambda_{ik} r^{k/2} \right), \quad (54)$$

($i = 1, 2$)

welcher den Vorteil hat, daß man zufolge des exponentiellen Faktors die Lage und Breite des Energiebandes auch für solche R berechnen kann, welche wesentlich größer sind als der Gleichgewichtsabstand und man für $R = \infty$ die Eigenfunktion des Valenzelektrons im freien Atom bzw. die Ionisierungsenergie des freien Atoms erhält. Man kann also mit diesem Ansatz H_i und B als Funktionen von R berechnen, was in vielen Fällen von Interesse ist.

Herrn Prof. Dr. R. Ortway möchte ich für die Förderung meiner Arbeit meinen Dank aussprechen. Herrn Gy. Péter danke ich für die Durchführung der numerischen Rechnungen.

Budapest, Institut für theoretische Physik der Universität, September 1938.

¹⁾ Wir möchten noch bemerken, daß man mit der Wigner-Seitzschen Methode bei dem metallischen Na für die Bandbreite der Valenzelektronen rund 11 e-Volt erhält, während sich für freie Elektronen rund 8 e-Volt ergeben (vgl. Handb. d. Phys. XXIV/2, 2. Aufl., S. 406). Daß sich die Bandbreite auch hier zu groß ergibt, hat teilweise andere Ursachen wie in unserem Falle.

(Mitteilung aus dem Institut für allgemeine Elektrotechnik der Techn. Hochschule Dresden.)

Die Elektronenablösung durch den Aufprall der positiven Ionen auf die Kathode einer Glimmentladung.

IV. Zusammenhang der γ -Werte mit der Ablösearbeit der Elektronen und die Folgen dieses Zusammenhanges auf den Mechanismus der normalen Glimmentladung.

Von A. Güntherschulze, Werner Bär und Alfred Winter.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Oktober 1938.)

Für 11 Metalle und 10 Metalloxyde werden die $\text{tg } \varphi$ - und u_0 -Werte der Elektronenablösung mitgeteilt. Daraus, daß die Elektronenablösung durch den Stoß positiver Ionen bei Metallen mit kleinster Ablösearbeit nicht größer, sondern eher kleiner ist, als bei Metallen mit großer Ablösearbeit, während der normale Kathodenfall um so kleiner ist, je kleiner die Ablösearbeit ist, folgt, daß beim normalen Kathodenfall die Elektronen nicht durch Stoß, sondern mittels der Ionisierungsenergie der zur Kathode gelangenden positiven Ionen abgelöst werden.

In den folgenden Tabellen 1, 2, 3 und 4 sind sämtliche bisher gemessenen u_0 - und $\text{tg } \varphi$ -Werte für reine, sowie für oxydbedeckte Metalloberflächen

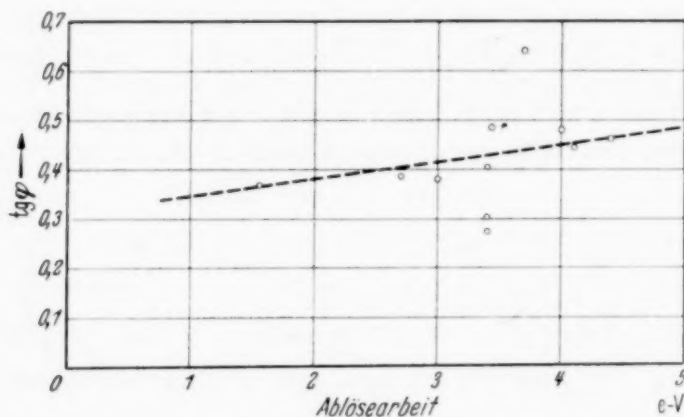


Fig. 1. $\text{tg } \varphi$ der γ -Kurven an reinen Kathoden (Mittel aus He, Ne, Ar), in Abhängigkeit von der Ablösearbeit.

zusammengestellt. In Tabelle 2 sind die Werte für reine Metalloberflächen für jedes Metall für die drei Edelgase He, Ne, Ar gemittelt, um Zufälligkeiten der einzelnen Gase möglichst auszuschließen. In Fig. 1 und 2 sind diese Werte graphisch aufgetragen.

Tabelle 1. $\operatorname{tg} \varphi$ für die γ -Kurven der verschiedenen Metalle und Gase.

Metall	He	Ne	Ar	H ₂	O ₂	N ₂	Kr	Xe
K	0,413	0,275	0,413					
Mg		0,400	0,372		1,20			
Al	0,330	0,483	0,323		2,00			
Zn	0,220	0,33	0,27	0,71	1,15			
Pb	0,16	0,43	0,32	0,77	1,21	0,47		
Sb	0,47	0,49	0,25	0,64	0,82	0,46		
Bi	0,56	0,54	0,35	0,56	1,16	0,53		
Fe	1,000	0,360	0,560	0,625	0,930	0,563		
Cu	0,545	0,525	0,363	0,715	0,787	0,340	0,164	0,147
Ag	0,535	0,450	0,343	0,570	0,228	0,355	0,275	0,124
Pt	0,485	0,455	0,440	0,880	0,700	0,442		
					0,475			

Tabelle 2. $\operatorname{tg} \varphi$ -Mittelwerte der γ -Kurven der Metalle für die 3 Edelgase He, Ne, Ar und $\operatorname{tg} \varphi$ für O₂.

Metall	Ablösearbeit e-Volt	$\operatorname{tg} \varphi_m$ Mittel aus He, Ne, Ar	$\operatorname{tg} \varphi$ für O ₂	Metall	Ablösearbeit e-Volt	$\operatorname{tg} \varphi_m$ Mittel aus He, Ne, Ar	$\operatorname{tg} \varphi$ für O ₂
K	1,55	0,367		Bi	3,4	0,483	1,16
Mg	2,7	0,386	1,20	Fe	3,7	0,640	0,930
Al	3,0	0,379	2,00	Cu	4,0	0,478	0,787
Zn	3,4	0,273	1,15	Ag	4,1	0,442	0,228
Pb	3,4	0,303	1,21	Pt	4,4	0,460	0,700
Sb	3,4	0,403	0,82				

Tabelle 3. u_0 -Werte der γ -Kurven der verschiedenen Metalle und Gase in Volt.

Metall	He	Ne	Ar	H ₂	O ₂	N ₂	Kr	Xe
K	145	90	145					
Mg	—	600	0					
Al	380	425	170					
Zn	370	260	130	180	340			
Pb	280	350	280	230	500	280		
Sb	190	370	120	250	250	230		
Bi	140	240	140	140	370	140		
Fe	390	140	265	235	357	270		
Cu	255	360	250	260	200	235	— 80	— 630
Ag	150	290	60	160	— 100	0	780	460
Pt	85	125	375	200	550	165		

Tabelle 4. u_0 -Mittelwerte für die 3 Edelgase He, Ne, Ar.

Metall	u_0 in Volt	Metall	u_0 in Volt	Metall	u_0 in Volt
K	127	Pb	303	Cu	288
Mg	300	Sb	227	Ag	267
Al	325	Bi	173	Pt	195
Zn	253	Fe	265		

Tabellen und Abbildungen zeigen, daß entgegen der gehegten Erwartung $\operatorname{tg} \varphi$ durchaus nicht um so größer ist, je kleiner die Ablösearbeit ist, sondern sich eher umgekehrt verhält. Eine reine K-Oberfläche hat eine sehr kleine Ablösearbeit und gleichzeitig einen sehr kleinen $\operatorname{tg} \varphi$ -Wert.

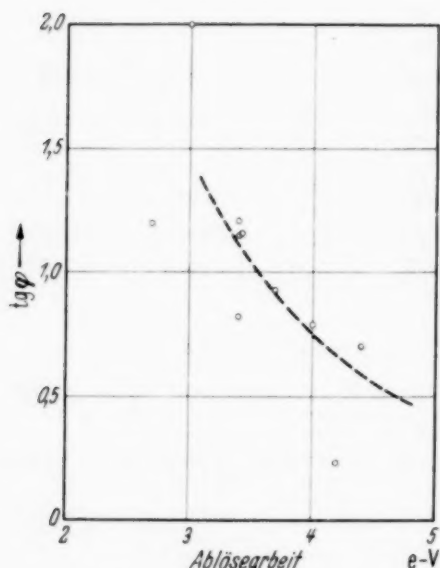


Fig. 2. $\operatorname{tg} \varphi$ der γ -Kurven der Metalle in O_2 (Oxydkathoden), in Abhängigkeit von der Ablösearbeit der reinen Metalle.

Dagegen ist die Erwartung für oxydbedeckte Oberflächen erfüllt. Bei ihnen ist in der Tat, wie Fig. 2 zeigt, die Elektronenablösung um so größer, je kleiner die Ablösearbeit des betreffenden Metalls ist.

Nun liegt der normale Kathodenfall um so niedriger, je kleiner die Ablösearbeit des Kathodenmetalls ist. Daraus ergeben sich zwei Möglichkeiten: Entweder ist bisher der normale Kathodenfall bei unedlen Metallen in Wirklichkeit stets nur an oxydbedeckten Oberflächen gemessen worden — wobei sich gemäß Fig. 2 dann der gefundene Zusammenhang ergeben

könnte — oder die Elektronen werden beim normalen Kathodenfall nicht durch Stoß der positiven Ionen befreit.

Die erste Möglichkeit haben wir schon früher dadurch geprüft, daß wir nach sorgfältigster Reinigung des Gefäßes den normalen Kathodenfall in Argon maßen, während auf die Kathode aus einem Natriumöfchen langsam metallisches Na aufdampfte. Dabei ergaben sich erstens im Mittel etwa die gleichen niedrigen Kathodenfälle, wie sie in der Literatur zu finden sind, und zweitens zeigte sich, daß der normale Kathodenfall ein deutliches Minimum durchläuft, wenn ein Teil der Kathode von einer Monoschicht Na bedeckt ist. Dieses Minimum liegt etwa 10 Volt tiefer als der normale Kathodenfall einer massiven Na-Kathode. Damit ist die erste Möglichkeit ausgeschlossen. Folglich werden die Elektronen beim normalen Kathodenfall nicht durch den Stoß der positiven Ionen abgelöst, sondern durch den bereits bekannten Mechanismus, wonach ein Ion, das eine feste Oberfläche berührt, aus ihr mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ein Elektron abzulösen vermag, wenn die Ionisierungsspannung des Ions mehr als doppelt so groß ist wie die Ablösearbeit des Elektrons von der Oberfläche. Das ist nun bei sämtlichen praktisch benutzten Kombinationen von Gasen und Metallen der Fall. Daß der normale Kathodenfall der Ablösearbeit pro-

portional ist, würde dann bedeuten, daß die Ablösewahrscheinlichkeit von Elektronen durch berührende Ionen um so größer ist, je größer der Unterschied zwischen Ionisierungsspannung des Ions und Ablösearbeit des Elektrons ist. In erster Näherung stimmt das nicht nur für die Metalle, sondern auch für die Edelgase. He mit der größten Ionisierungsspannung hat den geringsten normalen Kathodenfall, Xe mit der kleinsten Ionisierungsspannung den größten. Ein eindeutiger Zusammenhang kann wohl schon deswegen nicht vorhanden sein, weil dieses nicht die einzige den Kathodenfall bestimmende Größe ist.

Wenn die vorstehende Schlußfolgerung richtig ist, müßte die Elektronenablösung durch Kationen, die, etwa in einer Anordnung nach Art einer Langmuir-Sonde, mit einigen Volt Spannung auf die Kathode gezogen werden, ebenso groß sein wie beim normalen Kathodenfall, was mit Sicherheit zu messen allerdings nicht ganz leicht sein dürfte.

Bemerkungen zu einer Arbeit von Ageew und Ageewa: „Feste Lösungen von Indium und Blei.“

Von S. Valentiner und A. Haberstroh.

(Eingegangen am 18. Oktober 1938.)

Der Widerspruch in den Resultaten der Untersuchung von Ageew und Ageewa und unserer Untersuchung ist vermutlich auf ihre Deutung ihrer Röntgenogramme zurückzuführen.

Vor kurzem berichteten wir in dieser Zeitschrift über eine Untersuchung¹⁾ an dem System Indium-Blei. Soeben ist uns nun, leider erst nach der Drucklegung unserer Arbeit, eine Veröffentlichung von Ageew und Ageewa²⁾ in die Hände gekommen, die ebenfalls von diesem System handelt und zu der wir kurz Stellung nehmen müssen, da ihre Ergebnisse mit den Resultaten unserer Untersuchung teilweise im Widerspruch stehen.

Ageew und Ageewa finden aus thermischen und röntgenographischen Untersuchungen des Systems In—Pb Gebiete begrenzter Löslichkeit und eine peritektische Umwandlung bei etwa 154° C. Nach ihrer röntgenographischen Strukturanalyse besteht, angefangen beim reinen In, zunächst bis etwa 18 Atom-% Pb, eine Löslichkeit des Pb im In und eine kontinuierliche Änderung der Konstanten des tetrag. fl. zentr. Gitters von $a = 4,63$ bis $a = 4,50$ Å. Alsdann treten zwischen 20 und 40 Atom-% Pb im Diagramm zwei verschiedene Kristallarten in Erscheinung: Ein In-ähnlicher Kristall (α) mit $a = 4,50$ Å, $c/a = 1,07$ und ein Pb-ähnlicher Kristall (β) mit $a = 4,79$ Å. Schließlich besteht bei Legierungen mit über 40 Atom-% Pb vollkommene Löslichkeit des In im Pb und, dadurch bedingt, eine kontinuierliche Änderung der Konstanten des kub. fl. zentr. Gitters von $a = 4,79$ Å bei 40 Atom-% Pb bis $a = 4,94$ Å bei 100 Atom-% Pb. — Aus der Wärmeentwicklung bei der peritektischen Umwandlung schließen sie außerdem auf eine Zusammensetzung der α -Phase von 32 Atom-% Pb bei der peritektischen Temperatur.

Der Vergleich der Messungen von Ageew und Ageewa mit den unsrigen ergibt zunächst bei der thermischen Analyse eine Übereinstimmung der

¹⁾ S. Valentiner u. A. Haberstroh, ZS. f. Phys. **110**, 727, 1938. —

²⁾ N. Ageew u. V. Ageewa, Journ. Inst. Metals **59**, 311, 1936.

Liquiduskurve, wenn man ihre Temperaturwerte mit der bereits von uns erwähnten Korrektur $\Delta t = 0,4 + 2,0 \frac{327,0 - t}{173,0}$ versieht¹⁾. Und die Temperatur ihrer peritektischen Geraden deckt sich dann annähernd mit der Temperatur unserer mit 1 bezeichneten Umwandlungsgeraden. Die von uns mit 2 bezeichnete Umwandlungsgerade ist dagegen von ihnen ebenso wenig wie von Kurnakow und Puschin²⁾, auf deren Arbeit wir in unserer Mitteilung bereits eingingen, aufgefunden worden. Dazu ist freilich zu bemerken, daß Ageew und Ageewa selbst nur fünf Messungen, und zwar nur im Bereich von 30 bis 40 Atom-% Pb gemacht haben und ihnen daher leicht diese Umwandlung entgehen konnte.

Bei der röntgenographischen Strukturanalyse ist zwischen unseren Resultaten und denen von Ageew und Ageewa auf der Pb-reichen Legierungsseite ebenfalls, freilich lediglich qualitativ, Übereinstimmung vorhanden. Ihr Schluß aber, daß man es in dem ganzen System In—Pb nur mit zwei Mischkristallarten, einer Pb-ähnlichen kubischen und einer In-ähnlichen tetragonalen zu tun habe, steht im Widerspruch zu unseren Resultaten. Besonders unsere Messungen bei 12 Atom-% Pb (s. Fig. 2 unserer Arbeit), in denen das Auftreten zweier tetrag. fl. zentr. Gitter (mit $c/a = 1,07$ und $0,94$) deutlich zu erkennen ist, beweist das Auftreten eines *neuen* weder Pb- noch In-ähnlichen Individuums, dem wir die Zusammensetzung $\text{In}_{26}\text{Pb}_6$ zugeschrieben haben.

Leider sind die Messungen von Ageew und Ageewa insofern schwer zu kontrollieren, als von ihnen kein Zahlenmaterial über die Lage der Linien auf ihren Filmen angegeben und die Reproduktion einiger ihrer röntgenographischen Aufnahmen nicht sehr klar herausgekommen ist. Vergleicht man aber ihre Aufnahmen bei 100% In und bei 80% In miteinander, so scheint doch auch aus ihnen eine Bestätigung *unserer* Ergebnisse herausgelesen werden zu können. Erstens läßt die starke Verschiedenheit, die das Intensitätsverhältnis der Ringe (220) und (202) auf den beiden Aufnahmen zeigt — auf der einen ist (220), auf der anderen (202) stärker geschwächt —, schon eine Umkehr des Achsenverhältnisses vermuten. Zweitens scheint in der Aufnahme mit 80 Atom-% In der Ring (222) mit (113) zusammengefallen zu sein oder ihm so nahe zu liegen, daß er auf dem

¹⁾ In unserer Veröffentlichung ist an der Stelle ein Druckfehler stehen geblieben und die Korrektur versehentlich zu $0,4 + 2,0 \frac{t - 154,0}{173,0}$ angegeben.

— ²⁾ N. S. Kurnakow u. N. A. Puschin, ZS. f. anorg. Chem. **52**, 430, 1907.

Film nicht getrennt wahrgenommen werden kann, was ebenfalls die Annahme eines tetrag. Gitters mit einem Achsenverhältnis zwischen 0,90 und 0,95 fordert. Wir vermuten, daß eine falsche Indizierung stattgefunden hat und daß bei richtiger Indizierung *sämtliche* Ringe in der Aufnahme mit 80 Atom-% In sich *einem tetrag. fl. zentr.* Gitter mit einem Achsenverhältnis von $c/a = 0,94$ zuordnen lassen, wie wir es bei der Auswertung unserer Messungen gefunden haben.

Die gute Übereinstimmung zwischen unserer thermischen Analyse und dem röntgenographischen Befund ist uns überdies, wie schon früher betont, ein klarer Beweis für die Richtigkeit unserer Annahmen.

Clausthal, Physikalisches Institut der Bergakademie, 15. Oktober 1938.

Über einen neuen empfindlichen Lichtzähler*).

Von **Rolf Tzschaschel**.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 13. September 1938.)

Es wird ein Lichtzähler entwickelt mit der Eigenschaft, jedes ausgelöste Photoelektron zu registrieren. Dazu werden die Primärelektronen in einem homogenen Felde beschleunigt und durch Stoßionisation verstärkt. Die Elektronen der hierbei entstehenden Elektronenlawine treten zum Teil durch ein Netz in den Zählbereich eines Spitzenzählers und bringen diesen zum Ansprechen. Die Zähleigenschaften dieser Apparatur werden in bezug auf Dunkeffekt, Auflösungsvermögen und Eigenerrregung untersucht und diskutiert. Die relative Ausbeute d. h. das Verhältnis der gezählten Impulse zu den primär erzeugten Elektronen ist eine Funktion der Feldstärke. Es ergibt sich hierbei ein Sättigungswert von 0,25, d. h. jedes vierte Photoelektron wird gezählt.

1. Einleitung.

a) *Übersicht.* Es ist bekannt, daß das Geiger-Müllersche Zählrohr und der Geigersche Spitzenzähler zum Lichtzähler werden, wenn am Kathodenzyylinder bzw. der Stirnwand Elektronen durch Photoeffekt ausgelöst werden, die dann in bekannter Weise zu einer Entladung führen. Gegenüber den üblichen Photozellen weisen die Zähler den Vorteil auf, daß ein einzelnes Elektron genügt, durch Stoßverstärkung einen meßbaren Impuls zu erzeugen, während die Photozelle die Einzelektronen summiert, die dann beispielsweise elektrometrisch als Strom nachgewiesen werden. Um daher geringe Lichtintensitäten mit der Photozelle noch einwandfrei nachweisen zu können, sind elektrometrische Meßgeräte extrem hoher Empfindlichkeit erforderlich, wohingegen bei Zähleranordnungen lediglich einfache Verstärker und Registriergeräte zur Anwendung gelangen. Es scheint daher der Zähler zum Nachweis geringer Strahlungsintensitäten besonders geeignet zu sein.

Im Zusammenhang mit der viel umstrittenen mitogenetischen Strahlung wurden nun in den letzten Jahren von den verschiedensten Autoren Messungen über die absolute photoelektrische Ausbeute der Zählrohre und Spitzenzähler vorgenommen und Vergleiche angestellt mit den bekannten Ausbeuten verschiedener Metalle, die bisher an Vakuumphotozellen gemacht wurden. Die Ergebnisse der verschiedenen Arbeiten sind für gleiche Wellenlänge und gleiches Kathodenmaterial sehr unterschiedlich. Zum Teil scheinen die Ausbeuten der Zähler die der Vakuumzellen annähernd zu

*) D. 27.

erreichen, teilweise sind sie um ein bis zwei Zehnerpotenzen kleiner. Messungen, bei denen ein und dieselbe Apparatur einmal als Photozelle, ein anderes Mal als Zähler benutzt wird, liegen so gut wie gar nicht vor, da sie aus prinzipiellen Gründen schwierig sind.

Aus zwei Gründen können die Elektronenausbeuten der Zählrohre kleiner sein als diejenigen der Vakuumphotozellen: Erstens kann der Photoeffekt als solcher durch die Anwesenheit eines Gases und der damit verbundenen Gasbeladung der Kathode im ungünstigen Sinne beeinflusst werden. Der zweite und auch wichtigere Grund dürfte folgender sein: Das Feld des Zählers ist inhomogen. Die Hauptfeldstärke konzentriert sich um den Zählendraht bzw. die Spitze, die Feldstärke vor der Kathode ist extrem klein, so daß ein großer Teil der ausgelösten Photoelektronen zur Kathode zurückdiffundiert, ehe sie die zur Stoßionisation erforderliche Energie erlangt haben. Es wird also immer ein gewisser Bruchteil an Photoelektronen ausfallen und keine Zählimpulse erzeugen. Beim Spitzenzähler sind die Verhältnisse sogar noch ungünstiger als beim Zählrohr. Eine kurze größenordnungsmäßige Überschlagsrechnung zeigt nämlich, daß bei gleichen Abständen Zählendraht—Zylinder (Zählrohr) bzw. Spitze—Stirnfläche (Spitzenzähler) die Feldstärke beim Spitzenzähler um etwa zwei Zehnerpotenzen kleiner als beim Zählrohr ist. Mit Vergrößerung der Feldstärke vor der Kathode müßte die Rückdiffusionswahrscheinlichkeit kleiner werden und eine Vergrößerung der Ausbeute zu erreichen sein. Eine Bestätigung dieser Annahme ist von Christoph¹⁾ in einer experimentellen Arbeit gegeben worden.

b) Orientierende Versuche. Ich selbst habe die günstigeren Ausbeuteverhältnisse, die durch Vergrößerung der Feldstärke vor der Kathode entstehen, durch folgende rein qualitative Versuchsreihen bestätigt gefunden.

Ein als Photozelle geschalteter Spitzenzähler, dessen Stirnwand als lichtempfindliche Kathode diente, wurde mit dem unzerlegten Licht einer Quecksilberquarzlampe bestrahlt. Der Photostrom wurde mit einem Einfadenelektrometer gemessen. Die Messungen wurden einmal im Hochvakuum, das andere Mal bei Anwesenheit von Gasen verschiedener Drucke vorgenommen. Im ersten Falle mißt man den reinen Primärelektronenstrom I_0 , im zweiten Falle einen bei höheren Spannungen durch Stoßionisation verstärkten Strom I .

Infolge des stark inhomogenen Feldes ließen sich jedoch keine genauen Werte für den reinen primären Elektronenstrom im Gase erhalten. Die

¹⁾ W. Christoph, Phys. ZS. 8, 265, 1936.

Stoßionisation setzt bereits bei Spannungen ein, bei denen bei weitem noch keine Sättigung des Primärstromes an der Kathode erreicht ist. Ganz allgemein läßt sich aus diesen Versuchen nur folgern, daß im stark inhomogenen Feld eines Spitzenzählers die Elektronenausbeute bei Anwesenheit von Gasen stark herabgesetzt wird.

Dieselben Messungen werden nun an einem Plattenkondensator vorgenommen, dessen Platten zur Homogenisierung des Feldes mit einem Schutzring umgeben waren. Durch das homogene Feld sind die Feldstärkeverhältnisse wesentlich günstiger als beim Spitzenzähler, und es wurden dementsprechend auch günstigere Verhältniszahlen der Primärelektronenströme im Hochvakuum und im Gas gefunden. Ein Meßergebnis ist in Fig. 1 dargestellt. Es wurde bei 10 mm Luft und einem Plattenabstand

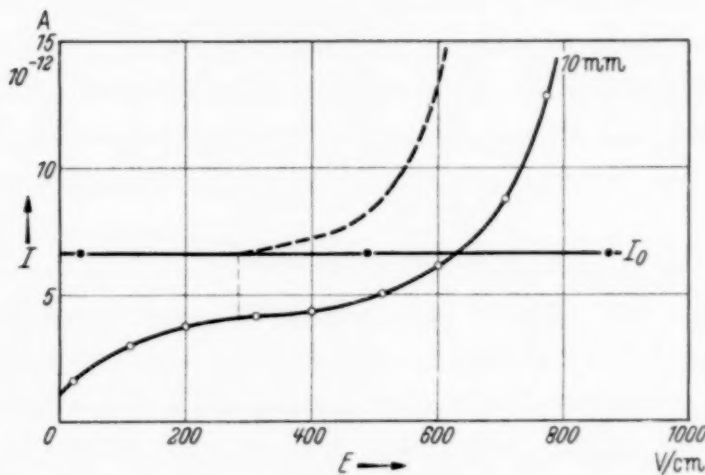


Fig. 1. Strom-Spannungscharakteristik des homogenen Feldes.

von 0,5 cm gemessen. Die Parallele zur Abszissenachse ist der Primärelektronenstrom I_0 im Vakuum, die ausgezogene Kurve, die Messung im Gas. Aus der gestrichelten Kurve, die für ein vorgegebenes I_0 aus der Townsend'schen Stoßionisationsformel berechnet wurde, ergibt sich die Feldstärke, bei der Stoßionisation merklich einzusetzen beginnt. Man kann so den Primärelektronenstrom der im Gas gemessenen Kurve einigermaßen genau bestimmen und sieht, daß er ungefähr $\frac{2}{3}$ des im Hochvakuum gemessenen ausmacht, ein Ergebnis, das wesentlich günstiger als das beim Spitzenzähler gefundene ist.

Auf Grund der günstigen Elektronenausbeute wäre es naheliegend, das homogene Feld selbst als Zähler zu verwenden. Um die Impulse einzelner Elektronen mit einem Röhrenverstärker noch einwandfrei registrieren zu können, müßten diese durch Stoßionisation verstärkt werden. Die geringste Elektrizitätsmenge, die noch einen meßbaren Stromstoß erzeugt, ist eine

Ladung von 10^{-14} bis 10^{-15} Coul. Dies entspricht einer Mindestverstärkung des Primärelektrons um den Faktor 10^4 . Dieser Verstärkungsfaktor läßt sich jedoch in einer einzigen Entladungsstrecke nicht mit der genügenden Konstanz erzeugen, da bei diesen hohen Verstärkungen geringe Schwankungen der Feldstärke den Verstärkungsfaktor bereits wesentlich ändern würden. Der Zählmechanismus im homogenen Feld ist vorhanden und auch schon beobachtet worden, wegen der extrem hohen Konstanz, die von der Feldstärke gefordert werden muß, ist jedoch von einer Entwicklung der Apparatur in dieser Richtung abgesehen worden.

c) *Problemstellung.* Zweck dieser Arbeit ist es nun, den Ausbeutevorteil des homogenen Feldes vor den inhomogenen Feldern gewöhnlicher Zähler auszunutzen zur Entwicklung einer neuen Zähleranordnung, die es gestattet, ausgelöste Photoelektronen quantitativ zu registrieren, ohne daß man dabei die hohen Anforderungen an Feldstärkekonstanz stellen muß, wie es beim homogenen Feld allein der Fall ist. Außerdem soll eine Methode gefunden werden, mit Hilfe der man das Verhältnis der ausgelösten Photoelektronen zu den wirklich gezählten quantitativ messen kann.

2. Die Apparatur.

a) *Aufbau.* Der Aufbau der Apparatur, dargestellt in Fig. 2, ist folgender: Die Photoelektronen werden in einem Plattenkondensator erzeugt, dessen negative Platte als lichtempfindliche Kathode dient (K). Die Bestrahlung erfolgt durch das Quarzfenster Q . Die ausgelösten Elektronen werden im Kondensatorfeld beschleunigt und durch Stoßionisation verstärkt. Die entstehende Elektronenlawine gelangt zum Auffänger, der hier aus einem feinmaschigen Netz besteht, das gleichzeitig die Stirnwand des Spitzenzählers bildet¹⁾.

Der Spitzenzähler mit dem Schutzring S wird von den in der Figur schraffiert gezeichneten Bernsteinträgern Bs und Bp gehalten und ist vermittels der Messingbolzen Mb an der oberen Verschlußplatte B des Meßgefäßes befestigt. Die Leitungen zum Schutzring, Zählergehäuse und Spitze, die zur Feldverstärkung noch den Wulst W trägt, sind getrennt durch die Bernsteinisolatoren I herausgeführt. Vermittels eines Federungskörpers Kp kann der Abstand der Kathode unter Vakuum bzw. vermindertem Druck verändert werden. Das Thermometer erwies sich erforderlich zur Umrechnung des Gasdruckes auf Normalbedingungen. Besonderer Wert mußte auf die Herstellung des feinmaschigen Netzes gelegt werden. Es wurde

¹⁾ Dieser wurde einem Zählrohr vorgezogen, weil die Anzahl der Leerimpulse erheblich kleiner ist.

Konstantandraht von 0,03 mm Durchmesser verwandt, der in Abständen von 0,3 mm auf die Stirnfläche des Spitzenzählers aufgelötet wurde. Es gelang nach verschiedensten Versuchen, ein vollkommen straffes, homogenes Drahtgitter zu erhalten.

Es ist nun, bei geeigneten Feldverhältnissen, zu erwarten, daß ein Teil der Elektronen jeder Lawine durch das Netz hindurchtritt, in den wirk-samen Bereich des Zählers gelangt und so einen Zählimpuls hervorruft. Die

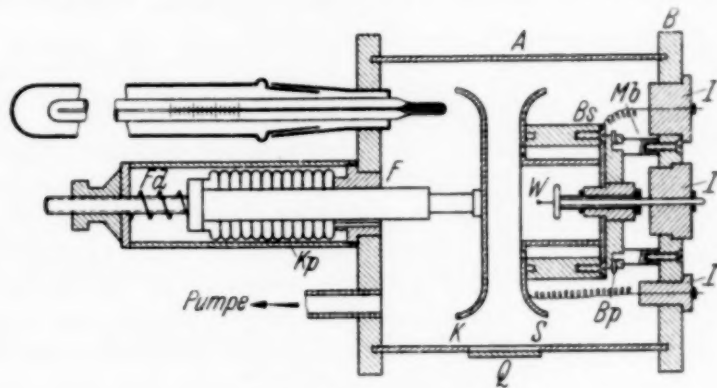


Fig. 2. Die Apparatur.

Wahrscheinlichkeit, daß ein Primärelektron einen Zählstoß erzeugt, müßte mit zunehmender Größe der Lawine, also Vergrößerung der Feldstärke, steigen. Wie später genauer ausgeführt werden wird, läßt sich jedoch die Verstärkung nicht beliebig hochtreiben, da bei zu hohen Feldstärken sich der Durchgriff des homogenen Feldes in das Spitzenfeld bemerkbar macht und die Arbeitsbedingungen des Zählers stark verändert.

Es soll nun nicht die Quantenausbeute des Zählers gemessen werden, sondern ein möglichst günstiges Verhältnis der gezählten zu den ausgelösten Photoelektronen erreicht und sein genauer Wert durch Messungen bestimmt werden. Ich bezeichne die Zahl der sekundlich registrierten Zählimpulse mit I_z , die Zahl der sekundlich ausgelösten Photoelektronen mit i_0 . Der Quotient I_z/i_0 , den ich im folgenden immer als „Ausbeute“ bezeichnen möchte, soll als Funktion der am homogenen Feld liegenden Feldstärke E bzw. des Quotienten E/p_0 (p_0 ist der auf Normalbedingungen umgerechnete Druck im Zähler) für verschiedene Gasdrucke dargestellt werden. Die Messung des Primärelektronenstromes geschieht elektrometrisch, wobei die Kathode mit dem ungeschwächten Licht der in einem Doppelmonochromator ausgesonderten Quecksilberresonanzlinie 2537 \AA bestrahlt wird. Da zur Zählung die Intensität der Linie zu groß ist, muß dieselbe durch Schwächung mit geeigneten Filtern auf den richtigen Wert gebracht werden. Größe und Anordnung der Filter wird an anderer Stelle beschrieben. Die

Festlegung auf eine bestimmte Wellenlänge, die an sich bei meinen relativen Ausbeutemessungen nicht notwendig wäre — man könnte ebenso gut mit dem ganzen Wellenlängengemisch arbeiten —, geschah eben deshalb, um eine definierte meßbare Schwächung der Lichtintensität durch die Filter zu bekommen, da dies für die genaue Bestimmung von I_z/i_0 erforderlich ist. Das Kathodenmaterial als solches spielt bei den Messungen jedoch keine Rolle. Es braucht keine extrem hohe photoelektrische Empfindlichkeit, d. h. Quantenausbeute, erreicht werden, deshalb bestand die Kathode aus Messing.

Die Aufteilung des Meßgefäßes in zwei getrennte Teile, in die Vorverstärkungsstrecke und den eigentlichen Zähler, ist in ähnlicher Weise von Winkler¹⁾ in der „Doppelverstärkeranordnung zum Nachweis einzelner Glühelctronen“ angewandt worden. Da bei Winkler die Elektronen im inhomogenen Feld erzeugt und vorverstärkt werden und durch den Durchgriff des starken homogenen Feldes in dieses hineingezogen werden, ist die Arbeitsweise dieser Apparatur in gewisser Weise günstiger als in meinem Falle, bei dem der Vorgang gerade umgekehrt verläuft. Winkler erzeugt die Elektronen glühelctrisch aus einem Draht.

Man könnte natürlich die Elektronen auch photoelektrisch durch Bestrahlung des *Drahtes* mit Licht erzeugen. Dies erforderte aber eine sehr genaue Fokussierung des Lichtstrahls, die, wenn es sich um den Nachweis extrem kleiner Lichtintensitäten unbekannter Art handelt, nicht ganz einfach ist. Deshalb dürfte meine Anordnung wegen der einfacheren optischen Justierung für Lichtmessungen günstiger sein.

b) Die Schaltung der Apparatur. Die Messung des primären Elektronenstromes konnte nur durch eine elektrometrische Methode erfolgen. In diesem Falle waren Spitze und Zählergehäuse verbunden und dienten als Auffänger, der zum System des Elektrometers führte. Dieses wurde in bekannter Weise mittels einer Eichkapazität auf Spannungs- und Stromempfindlichkeit geeicht. Der Schutzring *S* war geerdet. Sollte gezählt werden, so erhielten Kondensator und Zähler getrennte Spannungen, wobei die Spitze gegenüber dem Zählergehäuse positiv war, welches seinerseits gegenüber der Kathode wieder positives Potential hatte. Der Zählerableitwiderstand war in zwei Widerstände aufgeteilt, deren einer am Gehäuse, der andere in der Zuleitung zur Spitze lag. Die Ankopplungskapazität zum Verstärker lag am Ableitwiderstand der Spitze.

Der Verstärker selbst war ein dreistufiger Widerstandsverstärker mit zwei parallel geschalteten RE 134 in der Endstufe. Als Registriergerät diente ein empfindlicher Uhrwerkszähler.

¹⁾ E. H. Winkler, ZS. f. Phys. **107**, 235, 1937.

c) *Die Spannungsquelle der Apparatur.* Die Spannungen für Zähler und Feld, die gemeinsam aus einer in der Mitte geerdeten Spannungsquelle entnommen werden können, wurden zuerst aus einem Gleichrichter mit Röhrenstabilisator geliefert, der maximal 1400 Volt gab. Das Gerät arbeitete sehr konstant und konnte für die meisten Untersuchungen über die Zähleigenschaften der neuen Apparatur benutzt werden. Bei den elektrometrischen Messungen zeigte es jedoch gewisse Nachteile. Es ließ sich eine feine Welligkeit des Gleichstromes nicht ganz vermeiden, die zwar sonst nicht störte, die aber bei der hohen Empfindlichkeit des Elektrometers — sie betrug bei allen Messungen $\frac{1}{100}$ Volt/Skt. — das Bild des Fadens stark verwaschen machte. Die elektrometrischen — und überhaupt die letzten endgültigen Ausbeutemessungen sind mit einer Akkumulatoren-batterie von maximal 1200 Volt gemacht worden. Die Spannung konnte auf etwa 2^0_{00} genau eingestellt und konstant gehalten werden.

d) *Optischer Aufbau der Apparatur.* Als Strahlenquelle diente eine Quecksilberhochdrucklampe, deren Strahlung in einem Quarzdoppel-monochromator spektral zerlegt wurde. Um eine möglichst konstante Strahlung zu erhalten, brannte die Lampe aus der Batterie des Städtischen Elektrizitätswerkes, außerdem wurde der Strom weiterhin durch geeignete Eisenwasserstoffwiderstände stabilisiert. Die für alle Untersuchungen verwandte Quecksilberresonanzlinie 2537 \AA wurde scharf auf den Ausgangsspalt des Monochromators eingestellt und vermittels Quarzlinsen auf die Kathode abgebildet. Der Halter für die Schwächungsfilter saß am Ausgangsspalt des Monochromators.

Es mußte Wert darauf gelegt werden, daß das Spaltbild genau in der Mitte der Kathode lag und nicht zu breit war. Denn wenn ein einzelnes Elektron durch Stoßionisation beispielsweise um den Faktor 100 verstärkt wird, so hat die entstehende Elektronenlawine eine gewisse Breite; bei einem Druck von 16 mm Hg, den ich hauptsächlich verwandte, und den gegebenen geometrischen Dimensionen beträgt sie etwa 3 mm [nach Raether¹⁾]. Würde die Auslösung des Photoelektrons zu weit außerhalb der Mitte erfolgen, so wäre es möglich, daß die Lawine nicht oder nur teilweise in den wirksamen Bereich des Spitzenzählers gelangt. Eine direkte Messung des wirksamen Bereiches ließ sich bei mir nicht machen. Man kann jedoch ohne weiteres annehmen, daß die Größenordnung des Bereiches gleich der ist, die z. B. Sturm²⁾ für seine Lichtzähler gefunden hat, und die eine Kreisfläche in der Mitte der Kathode von $3,5 \text{ cm}^2$ umfaßt. Es ist daher mit Sicherheit anzunehmen, daß jede Lawine in den wirksamen Zählbereich gelangt.

1) H. Raether, ZS. f. Phys. **107**, 91, 1937. — 2) B. Sturm, ebenda **93**, 365, 1935.

3. Die Arbeitsweise des Zählers.

a) *Die Dunkelstoßzahl.* Um einen Einblick in die Arbeitsweise des Zählers zu bekommen, mußte zuerst der Dunkeleffekt untersucht werden. Es war von vornherein nicht abzusehen, in welcher Art das Netz seine Wirkungsweise beeinträchtigt. Nach den Beobachtungen von Sturm (a. a. O.) soll eine hohe Dunkelstoßzahl im wesentlichen durch feine Unebenheiten der Stirnfläche hervorgerufen werden. Sie sei durch gute Politur zu vermeiden. Da im Falle eines Netzes die Feldverteilung anders als bei einer sehr gut polierten Oberfläche ist, so war eine starke Vergrößerung des Dunkeleffektes nicht unwahrscheinlich. Die Messungen, die mit verschiedenen Netzen, einmal einem grobmaschigen Nickelnetz, das andere Mal mit dem oben beschriebenen feinen Konstantandrahtnetz gemacht wurden, zeigten das Gegenteil. Der Resteffekt war im Höchsthalle 6 Impulse/min. Bei den meisten Untersuchungen lag er konstant bei 2 Impulsen/min. Dies bezieht sich auf den Zähler allein ohne Beschleunigungsstrecke, die Kathode war mit dem Zählergehäuse verbunden. Bei Anlegen verschiedener Spannungen an das homogene Feld blieb die Dunkelstoßzahl erhalten, nur bei zu hohen Spannungen stieg sie an. Dies liegt aber an der an späterer Stelle beschriebenen Verschiebung der Arbeitsspannung des Zählers.

b) *Das Auflösungsvermögen der Apparatur.* Als weiteres mußte untersucht werden, ob und inwieweit die Aufteilung des Zählers in zwei getrennte Strecken das Auflösungsvermögen beeinflusst, d. h. die kleinste Zeit, in der zwei aufeinanderfolgende Entladungen noch als getrennt registriert werden.

Die Messung des Auflösungsvermögens geschah nach einer von Volz¹⁾ angegebenen Methode durch Bestimmung der maximalen Teilchenzahl, die von der Apparatur pro Minute registriert wird. Um genau feststellen zu können, ob eine Beeinflussung durch das homogene Feld im ungünstigen Sinne vorhanden ist, wird einmal ohne äußeres Feld mit einem starken radioaktiven Präparat bestrahlt, das andere Mal die Kathode bei hoher Feldstärke mit UV bestrahlt und für beide Fälle die Trennzeit bestimmt. Gasdruck war 16 mm Hg Wasserstoff, die Feldstärke im zweiten Falle $E = 900$ Volt/cm. Es ergab sich:

1. Für den Zähler ohne Feld: Maximale Teilchenzahl $N = 1310/\text{min}$;
 $\tau = 0,017$ sec.

2. Für den Zähler mit Feld: Maximale Teilchenzahl $N = 1155/\text{min}$;
 $\tau = 0,019$ sec.

¹⁾ H. Volz, ZS. f. Phys. **93**, 539, 1935.

Es ergibt sich also innerhalb der bei dieser Methode zu erwartenden Genauigkeit derselbe Wert.

c) *Eigenerregungsuntersuchungen.* Ferner bestand die Möglichkeit, daß der Zähler durch das Zusatzfeld Eigenerregungserscheinungen zeigte, d. h. das Auftreten von typischen Gruppenentladungen, die durch Rückzündung und ähnliche Erscheinungen aus einer ursprünglichen Entladung hervorgehen. Methoden, die Eigenerregung von Zählrohren zu untersuchen sind von Medikus¹⁾ und Colin²⁾ angegeben worden. Sie gelangen auch hier zur Anwendung. Die vom Verstärker kommenden Impulse werden auf ein empfindliches Relais gegeben, das einen Morseschreiber betätigt, der die Zählstöße auf einen, mit konstanter Geschwindigkeit laufenden Papierstreifen aufschreibt, auf welchen außerdem Zeitmarken aufgedruckt wurden. Die Auswertung erfolgt dadurch, daß die zeitliche Aufeinanderfolge der Zählstöße ausgemessen und in geeignete Intervalle zusammengefaßt wird. Von der Gesamtzahl der registrierten Impulse N wird die betreffende in das zugehörige Intervall fallende Anzahl z abgezogen und dieser Wert $N - z$ über der Intervallgröße, d. h. als Funktion der Zeit auf halblogarithmisches Papier aufgetragen. Liegt keine Eigenerregung vor, so muß die Kurve eine Gerade ergeben, wie die bei Colin (a. a. O.) genau ausgeführte Theorie zeigt. Die dort abgeleitete Endformel lautet:

$$\lg(N - z) = \lg N - \frac{t}{\tau},$$

wobei τ das mittlere Impulsintervall bedeutet. Die Formel stellt die Gleichung einer Geraden dar.

Fig. 3 zeigt eine Kurve, die nach der beschriebenen Methode gemessen wurde. Beschleunigungsspannung war 470 Volt, Plattenabstand $d = 0,5$ cm. Die minutliche Impulszahl ist ziemlich groß gewählt worden, um nicht zu lange registrieren zu müssen, daher mußte die gefundene Impulszahl noch

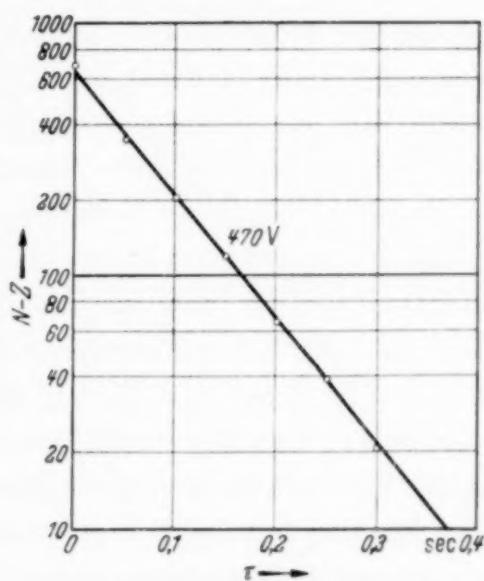


Fig. 3. Die statistische Verteilung der gezählten Impulse.

¹⁾ G. Medikus, ZS. f. Phys. **103**, 76, 1936. — ²⁾ A. Colin, Ann. d. Phys. **21**, 813, 1934.

für das gemessene Auflösungsvermögen korrigiert werden. Die auf Grund des beschränkten Auflösungsvermögens ausgelassenen Impulse wurden nach der bei Volz (a. a. O.) angegebenen Methode berechnet und zu dem kleinsten Intervall addiert.

Der Zähler zeigt also auch bei höheren Beschleunigungsspannungen keine Eigenregungserscheinungen.

4. Messungen.

a) *Die Messung des Primärelektronenstromes.* Wie schon angegeben, geschah die Messung des Primärelektronenstromes auf elektrometrischem Wege, indem die Kathode mit der ungeschwächten Linie 2537 Å bestrahlt wurde. Um mit Sicherheit unter gleichen Bedingungen wie bei der Zählung von Impulsen zu arbeiten, wurde hierbei am Plattenkondensator eine annähernd gleich große Feldstärke verwendet. Man mißt dann nicht den Primärelektronenstrom I_0 direkt, sondern einen durch Stoßionisation verstärkten Strom I . Man gewinnt damit gleichzeitig den folgenden Vorteil: Mit einem Einfadenelektrometer lassen sich zuverlässig noch Ströme bis zu etwa 10^{-12} Amp., d. h. 10^7 Elementarladungen/sec messen. Für die Zählung von Impulsen müßte man dann die Lichtintensität um etwa einen Faktor 10^{-7} schwächen, was größere Fehlerquellen bedingen könnte. Mißt man dagegen den durch Stoßionisation verstärkten Strom I , so kann man mit geringerer Bestrahlung und einem entsprechend kleineren Schwächungsverhältnis arbeiten.

Im homogenen Feld läßt sich aus dem gemessenen Strom I der Primärelektronenstrom I_0 leicht berechnen. Ist die Feldstärke an einem Plattenkondensator E , der Plattenabstand d , der Gasdruck p_0 , so gilt nach der Townsendschen Theorie der Stoßionisation für den Strom nach Durchlaufen der Strecke d :

$$I = I_0 \cdot e^{\alpha d}.$$

Dabei ist:

$$\alpha/p_0 = f(E/p_0)$$

eine Funktion der Feldstärke und des Druckes. Mit Hilfe des Stoßionisationskoeffizienten α läßt sich also mit der obigen Formel I_0 aus den gemessenen I berechnen. Bis zu Verstärkungen von 200 ist die Formel ohne Fehler anwendbar, darüber hinaus steigt jedoch der Strom stärker als exponentiell an, da dann die Townsendschen β - und γ -Koeffizienten bereits eine Rolle spielen. Bei meinen Messungen zur I_0 -Bestimmung bin ich mit der Verstärkung nie über 100 gegangen. Die Werte für α/p_0 entnahm

ich bei den meisten Messungen für die bestimmten E/p_0 der von Ayres¹⁾ gemessenen Kurve für Wasserstoff (Knoll, Gasentladungstabellen, S. 72). Zur Kontrolle bestimmte ich für fünf verschiedene E/p_0 -Werte die dazu gehörigen α/p_0 -Werte durch eigene Meßreihen. Dabei diente diesmal das bestrahlte Netz als Elektronenquelle, da der Abstand der massiven Platte verändert werden mußte. Die α -Bestimmung geschah in bekannter Weise dadurch, daß bei konstantem E/p_0 der Strom als Funktion des Plattenabstandes gemessen wurde. α läßt sich dann auf einfache Weise bestimmen.

In Fig. 4 ist die von Ayres gemessene Kurve gezeigt. Die fünf Kreise entsprechen den eigenen Messungen. Man sieht eine gute Übereinstimmung, so daß es ohne weiteres gerechtfertigt war, die α/p_0 -Werte aus der Kurve abzulesen.

Zur Zählung von Impulsen mußte, wie bereits erwähnt, der Primärstrom I_0 durch Schwächung der Bestrahlung in genau angebbarem Maße auf einen hinreichend kleinen Wert i_0 herabgesetzt werden.

Die Schwächung geschah durch zwei Schottsche Uviolglasfilter F_1 und F_2 . Die Durchlässigkeit der Filter mit Reflexionsverlusten, ausgedrückt in Prozenten der ungeschwächten Linien, beträgt für:

$$F_1: 0,99\% \pm 0,02\%,$$

$$F_2: 0,096\% \pm 0,006\%.$$

Für die Kombination beider Filter beträgt der Schwächungsfaktor $f = 9,5 \cdot 10^{-6}$. Es ist dann:

$$i_0 = I_0 \cdot 9,5 \cdot 10^{-6}.$$

b) *Ausbeutemessungen (Vorversuche).* Bei den ersten Messungen blieb die Zählspannung konstant, und zwar war ihr Wert bei der Beschleunigungsspannung Null zu 15 Volt über der Einsatzspannung eingestellt worden. Die Zählimpulse nahmen mit steigender Feldstärke dauernd zu, bis zu einzelnen Durchschlägen, ohne daß die theoretisch erwartete Sättigung eintrat, die vorhanden sein müßte, wenn jedes Primärelektron

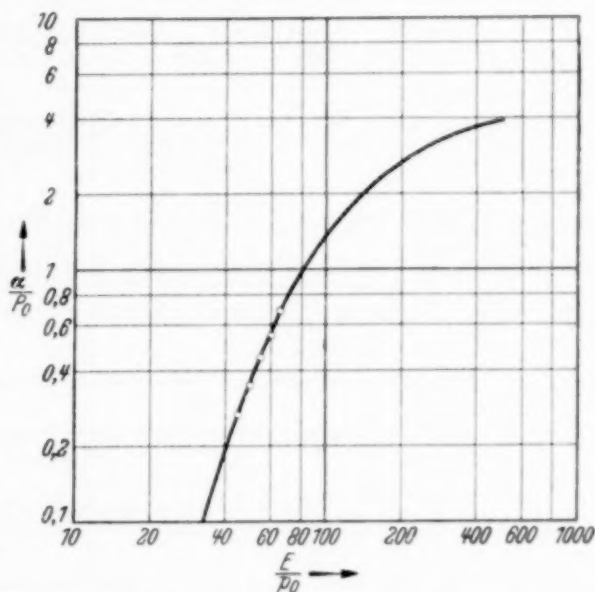


Fig. 4. Stoßionisierungsfunktion für Wasserstoff.

¹⁾ T. L. R. Ayres, Phil. Mag. 45, 353, 1923.

einen Zählimpuls erzeugt. Da sich die Zählspannung bei angelegtem Feld nach kleineren Spannungen verschiebt, war die dauernde Zunahme durchaus

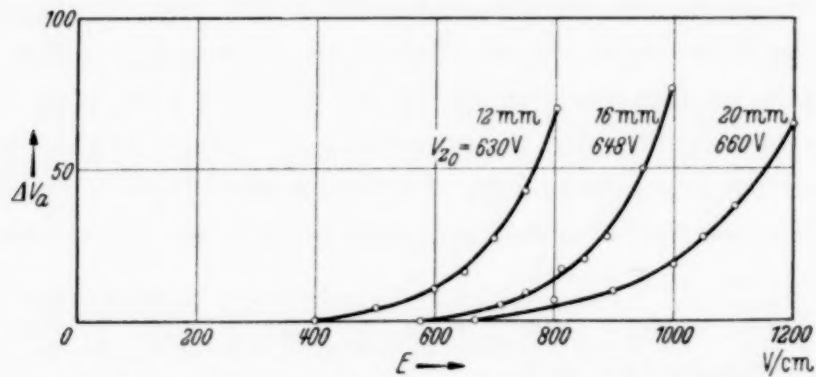


Fig. 5. Verschiebung der Zählereinsatzspannung bei steigender Beschleunigungsfeldstärke.

einzusehen, da man bei konstant gehaltener Zählspannung allmählich aus dem normalen Arbeitsbereich des Zählers herausrückt und in den steilen Anstieg der Zählspannungscharakteristik gelangt. Daher ist bei den weiteren

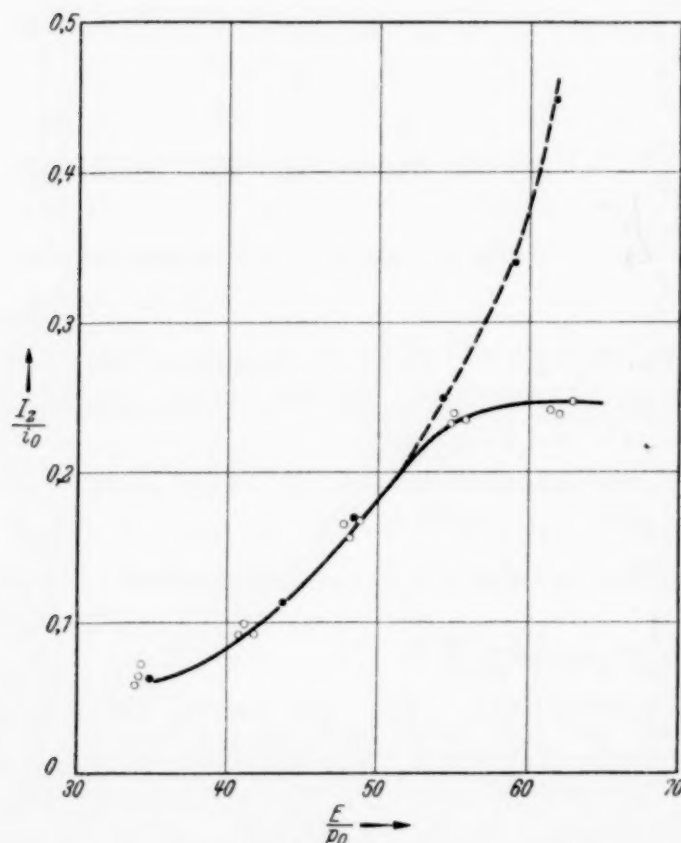


Fig. 6. Erste Ausbeutemessung.

Es ist nun für jede Feldstärke bei einem Wert, der 15 Volt über der Einsatzspannung lag, gezählt worden. In Fig. 6 ist eine erste Ausbeute-

Messungen zunächst die Verschiebung der Einsatzspannung nach kürzeren Spannungen bei Steigerung der Feldstärke am homogenen Feld bestimmt worden. Fig. 5 zeigt die Ergebnisse für drei verschiedene Drucke. Abszisse ist die Feldstärke im homogenen Feld, die Ordinate ΔV_a der Betrag der Verschiebung nach kürzeren Spannungen, V_{z0} die Zählereinsatzspannung bei der Feldstärke Null. Aus dem steilen Anstieg der Kurven ist zu ersehen, daß die Zählerspannung für die jeweilige Feldstärke eingestellt werden mußte.

messung dargestellt. Die gestrichelte Kurve zeigt den dauernden Anstieg bei konstant gehaltener Zählspannung, bei Einstellung einer jeweiligen Zählspannung, die 15 Volt über der Einsatzspannung liegt, strebt die Kurve tatsächlich einem Sättigungswert zu, der ungefähr bei 0,25 liegt, d. h. es würde jedes vierte Elektron zur Zählung gelangen. Der Druck war hierbei 16 mm Hg, Füllgas Wasserstoff (dies gilt, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes bemerkt wird, für alle Messungen).

Erhöht man nun die Beschleunigungsspannung weiter und stellt die Zählspannung wiederum 15 Volt über der Einsatzspannung ein, so sinkt

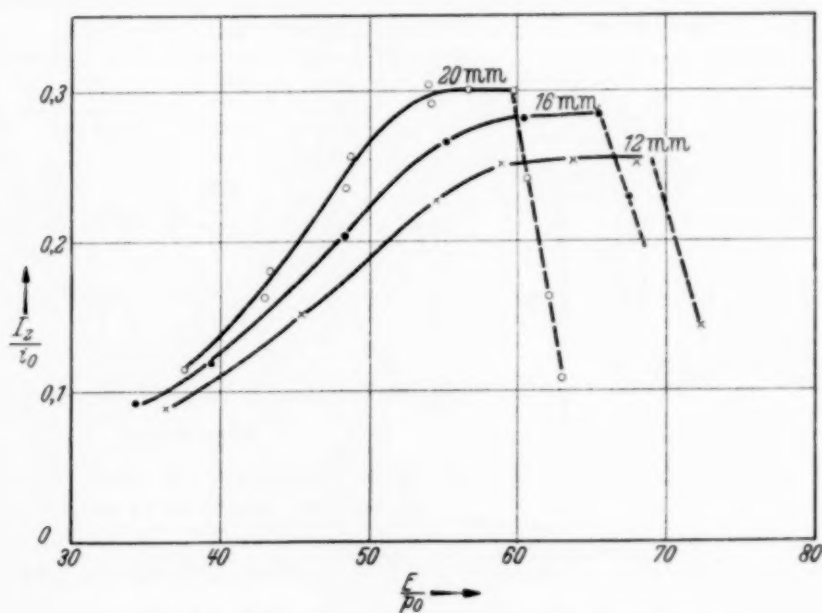


Fig. 7. Ausbeutemessungen für verschiedene Drucke.

die Ausbeute wieder, und zwar von einer gewissen Feldstärke ab sehr schnell, wie dies in Fig. 7 für drei verschiedene Drucke dargestellt ist.

Es ist anzunehmen, daß dieser Abfall durch eine Beeinflussung der Zählercharakteristik durch den statischen Durchgriff des homogenen Feldes verursacht wird. Um dies klarzustellen, waren gesonderte Messungen erforderlich.

c) Messung der Zählspannungscharakteristik bei verschiedenen Spannungen am homogenen Feld.

Um den Entladungsvorgang im Zähler selbst und nicht im homogenen Feld einzuleiten diene als Strahlungsquelle ein schwaches Poloniumpräparat, das eine definierte Menge α -Teilchen in den Zähler schickte. Die Anordnung, die es gestattet, während des normalen Betriebes die Bestrahlung ein- und auszuschalten, und die in Fig. 2 nicht mitgezeichnet ist, zeigt Fig. 8. Die übrigen Teile der Apparatur sind darin nur schematisch angedeutet. Die auf einer Bernsteinsäule Bs befestigte Poloniumkanone K läßt sich durch den

Schliff S vor eine 0,6 mm starke Bohrung drehen, die sich im Zählergehäuse befindet und durch die die α -Teilchen in den Zähler eintreten können. Bei nur geringer Drehung des Schliffes prallen die α -Teilchen auf die äußere Zählerwand und werden weder registriert, noch stören sie bei anderen Messungen. Zur Vermeidung störender Aufladungen, besonders bei elektrometrischen Messungen, wurde die Poloniumkanone mit dem Zählergehäuse elektrisch verbunden.

Es sind nun Zählspannungscharakteristiken bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen als Parameter aufgenommen worden. Das Ergebnis zeigt Fig. 9. Bis zu einer Spannung von 450 Volt bzw. einer Feldstärke von 900 Volt/cm kann noch von einem normalen Zählbereich gesprochen werden. Bis dahin ist es gerechtfertigt, die Arbeitsspannung

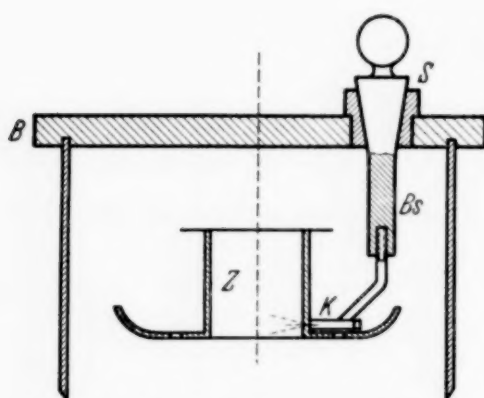


Fig. 8. Zähler mit Poloniumkanone.

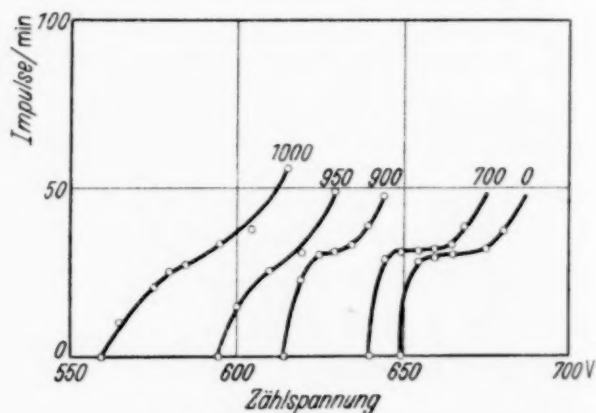


Fig. 9. Zählspannungscharakteristiken (Parameter: Beschleunigungsfeldstärke).

15 Volt über der Einsatzspannung zu wählen. Nach höheren Spannungen zu ist der Kurvenverlauf ein gänzlich anderer, man bekommt ein kontinuierliches Ansteigen, von einem definierten Arbeitsbereich kann keine Rede mehr sein. Man sieht außerdem, daß bei den beiden letzten Kurven, bei denen die Feldstärke größer als 900 Volt/cm ist, die Impulszahl bei 15 Volt über der Einsatzspannung kleiner ist als die des konstanten Zählbereiches bei niedrigeren Beschleunigungsspannungen. Die Feldstärke von 900 Volt pro cm entspricht in den Ausbeutekurven einem $E/p_0 = 60,5$, bei der Feldstärke 950 Volt/cm, also $E/p_0 = 64$, beginnt die Kurve abzufallen. Hier liegt aber auch die beginnende starke Deformation der Zählspannungscharakteristiken.

d) *Endgültige Ausbeutemessungen.* Für die letzten beiden Feldstärken $E = 950$ Volt/cm und $E = 1000$ Volt/cm wurde nun die Zählspannung nicht einfach 15 Volt über der Einsatzspannung gewählt, sondern nach den gemessenen Charakteristiken die Impulszahl auf gleiche Größe mit der des konstanten Zählbereiches eingestellt. Mit diesen neuen Werten biegen die Ausbeutekurven nicht mehr nach unten ab, sondern verlaufen in der

Sättigung weiter, die man daher als reell ansehen kann. In Fig. 10 ist dieser Sachverhalt dargestellt. Die Ausbeutekurve ist aus mehreren Meßreihen, die zeitlich einige Wochen auseinanderliegen, zusammengestellt worden. Nach den letzten Beobachtungen mit dem Poloniumzähler sind dann für $E/p_0 = 64$ und 67 einmal Zählungen bei 15 Volt über der Einsatzspannung (dargestellt durch Kreuze) und das andere Mal nach Einstellen der erforderlichen Zählspannung (dargestellt durch schwarze Kreise) gemacht worden. Untersuchungen bei höheren E/p_0 -Werten vorzunehmen, hatte keinen Sinn,

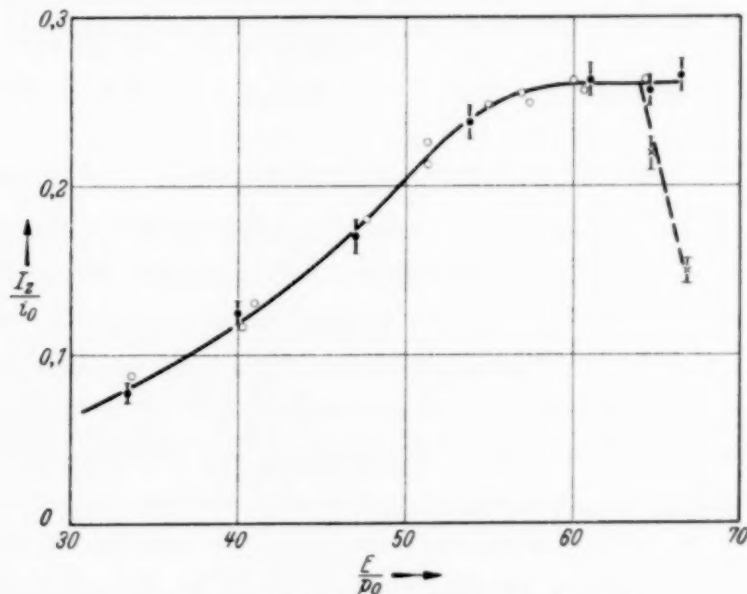


Fig. 10. Endgültige Ausbeutemessungen.

da nach den schon früher gemachten Beobachtungen die Zählspannung sehr stark absinkt und die Charakteristiken immer mehr deformiert werden. Die letzte Meßreihe ist in den folgenden Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Das aus den sechs Messungen gemittelte I_0 hat den Wert $7,68 \cdot 10^{-14}$ Amp., das sind $4,8 \cdot 10^5$ El/sec. Schwächt man die Strahlung mit den beiden Filtern, so errechnet sich i_0 zu:

$$i_0 = I_0 \cdot f = 4,8 \cdot 10^5 \cdot 9,5 \cdot 10^{-6} \text{ El/sec} = 4,57 \text{ El/sec.}$$

Tabelle 1. Messung des Elektronenstromes.

E in Volt cm	E/p_0	α/p_0	$e^{\alpha d}$	I (10^{-13} Amp.)	I_0 (10^{-14} Amp.)
900	60,5	0,55	60,0	45	7,50
850	57,2	0,475	34,2	26,5	7,75
800	53,8	0,41	21,0	17,1	8,15
750	50,5	0,36	14,5	10,6	7,32
700	47,0	0,295	9,0	6,74	7,50
650	43,7	0,24	5,95	4,76	7,67

Tabelle 2. Zählung der Impulse.

E in Volt/cm	E/p_0	Zähler- spannung	Z/min	Resteffekt R/min	I_z/i_0
a) Zählerspannung = 15 Volt über die Einsatzspannung:					
600	40,3	655	32,4	2,6	0,109
700	47,0	650	48,4	2,6	0,168
800	53,7	643	66,8	2,6	0,234
900	60,5	628	75,1	2,6	0,264
950	64,0	610	60,6	1,6	0,218
1000	67,2	580	43,8	1,2	0,149
b) Zählerspannung eingestellt nach Charakteristik.					
950	64,0	620	71,0	4,0	0,241
1000	67,2	595	74,4	3,2	0,267

5. Die Genauigkeit der Beobachtungen.

Die möglichen Fehlerquellen, die bei der Bestimmung des Quotienten I_z/i_0 auftreten können, sollen hier für die einzelnen Faktoren getrennt diskutiert werden. Für die Lage der Kurvenpunkte kommt in erster Linie der statistische Fehler der Zählung in Frage, denn i_0 ist für die Gesamtkurve als Konstante zu betrachten, die zwar ebenfalls mit einem gewissen Fehler behaftet ist, der jedoch nur eine Verschiebung der Gesamtkurve bedingen würde und nicht für die Streuung der einzelnen Meßpunkte maßgebend ist. Der statistische Fehler ist für die letzte Meßreihe aus der Anzahl der gezählten Impulse ermittelt worden. Er ist in Fig. 12 für die schwarzen Punkte mit eingezeichnet worden. Für I_0 ergibt sich aus den Einzelbeobachtungen in Tabelle 1 ein mittlerer Fehler von $\pm 4\%$. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß I_0 nicht direkt gemessen wurde, sondern aus dem gemessenen Strom, dividiert durch den berechneten Verstärkungsfaktor, ermittelt werden mußte. Da die α -Werte aus einer Kurve entnommen wurden, konnten sie schon durch Ablesefehler ungenau werden, außerdem wird die Kurve selbst mit einem gewissen Fehler behaftet sein, so daß der Wert von $\pm 4\%$ eine untere Grenze des Fehlers von I_0 darstellt. Der Fehler von i_0 setzt sich zusammen aus den Fehlern von I_0 und denen der Filter und beträgt etwa $\pm 7\%$. Um diesen Wert würde die Lage der Gesamtkurve nach oben oder unten verschoben sein.

e) *Diskussion der Ergebnisse.* Das bei allen Meßreihen gefundene maximale Ausbeuteverhältnis I_z/i_0 hat in der Sättigung innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Wert 0,25, d. h. von vier durch Photoeffekt primär erzeugten Elektronen wird eines gezählt. Dieses Ausbeutedefizit, das sich durch die angeführten Fehlerquellen sicher nicht erklären läßt, dürfte voraussichtlich seine Ursache im Bau des Zählers und im Entladungs-

mechanismus selbst haben. Und zwar ist hier der Bau des Netzes von entscheidender Bedeutung. Würde man das Netz zu weitmaschig machen, um einen möglichst großen Teil der Elektronenlawine in den empfindlichen Bereich des Spitzenzählers zu bekommen, so machte sich hierbei der noch stärkere Durchgriff des homogenen Feldes in das Spitzenfeld bemerkbar, und die Zählcharakteristiken würden in noch ungünstigerer Weise beeinflusst werden. Beim Gegenteil, nämlich einem möglichst engmaschigen Netz, wird nun wieder ein zu großer Teil der Elektronen vom Netz abgefangen, d. h. die Wahrscheinlichkeit, daß ein oder mehrere Elektronen einer Lawine in den Spitzenzähler gelangen, wird kleiner. Durch systematisches Ausprobieren der Netzformen müßte sich ein Optimum an Ausbeute erreichen lassen. Zusammenfassend läßt sich zu dem Meßergebnis sagen: Die gemessene Ausbeute erreicht zwar nicht den Wert 1, sie liegt aber mit 25% in der Größenordnung der theoretisch geforderten, wodurch schon ein wesentlicher Vorteil gegenüber Lichtzählern anderer Bauart gewonnen ist.

Nach Abschluß meiner Messungen wurde mir eine Arbeit von Kiepenheuer¹⁾ bekannt, der eine ähnliche Zähleranordnung für sichtbares Licht entwickelt hat. Es besteht zwischen den beiden Apparaturen der wesentliche Unterschied, daß Kiepenheuer die Photoelektronen im Hochvakuum erzeugt, sie auf mehrere Tausend Volt beschleunigt und durch eine dünne Folie in den Zähler hineinschießt. Es sollen sehr günstige photoelektrische Ausbeuten erreicht worden sein, die für blaues Licht bei 4000 Lichtquanten/Entladung liegen; es sind eben nur sehr hohe Beschleunigungsspannungen erforderlich, die in meinem Falle umgangen werden konnten.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Kulenkampff, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, möchte ich für sein ständiges und förderndes Interesse danken. Ich danke ferner Herrn Dozent Dr. H. Raether sowie Herrn Dr. habil. W. Christoph, die mir mit wertvollen Ratschlägen zur Seite standen. Der Firma Carl Zeiss-Jena danke ich für die Überlassung des Quarz-Doppelmonochromators, sowie dem Glaswerk Schott & Gen. für die nach eigenen Angaben angefertigten und ausgemessenen Filter.

Jena, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1938.

¹⁾ K. O. Kiepenheuer, ZS. f. Phys. **107**, 145, 1937.

Über die Viskosität von verdünnten Lösungen und Suspensionen in Abhängigkeit von der Teilchenform*).

Von Anton Peterlin aus Ljubljana (Jugoslawien), zur Zeit in Berlin.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1938.)

Die Berechnung der spezifischen Viskosität von verdünnten Suspensionen starrer ellipsoidförmiger Teilchen wird streng durchgeführt. Dafür muß die Verteilungsfunktion der Teilchenachsen aufgestellt werden. Durch die Wechselwirkung der Brownschen Bewegung und der Strömung ergibt sich als Folge der Orientierung der suspendierten Teilchen eine Abhängigkeit der spezifischen Viskosität von der Schubspannung, die als Strukturviskosität gedeutet werden kann. Für ihr Auftreten ist eine bestimmte Größe der Teilchen erforderlich. Kleinere Teilchen zeigen eine konstante sp. V., die dem Falle totaler Brownscher Bewegung entspricht, bei größeren Teilchen tritt ein zeitliches Pendeln der sp. V. auf.

I. Einleitung. 1. Problemstellung. 2. Theorie der spezifischen Viskosität. 3. Bewegung ellipsoidförmiger Teilchen. — II. Verteilungsfunktion. 1. Rein hydrodynamische Betrachtungsweise. a) Einschaltvorgang. b) Verhalten der spezifischen Viskosität. 2. Berücksichtigung der Brownschen Bewegung. a) Allgemeine Diffusionsgleichung. b) Zeitlicher Verlauf der Verteilungsfunktion. c) Stationäre Verteilung. — III. Berechnung der spezifischen Viskosität. 1. Allgemeine Betrachtungen. 2. Strukturviskosität. 3. Einteilung der Teilchen. 4. Schlußfolgerungen. — IV. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

1. *Problemstellung.* Suspendiert man in einer Flüssigkeit einen fremden Stoff, so ändert sich bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen die innere Reibung. Die Feinheit der Suspension kann von molekularen Dimensionen bei einer echten Lösung bis zu den Abmessungen einer makroskopischen Suspension variieren. Die relative Änderung der Viskosität, die sogenannte *spezifische Viskosität* (sp. V.),

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \quad (1)$$

(η = Viskosität der Suspension,

η_0 = Viskosität der reinen Flüssigkeit),

*) D 11. — Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle der Deutschland-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums, das mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

ist im Bereiche kleiner Konzentrationen dieser selbst proportional. In diesem linearen Gebiet kann man die Verhältnissgröße

$$\nu = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (1a)$$

(c = Volumenkonzentration)

als eine spezifische Konstante der Natur der suspendierten Teilchen ansehen. Sie kann außerdem ebenso wie η_{sp} mit dem Lösungsmittel variieren, was man auf die verschiedene Wechselwirkung zwischen den Molekülen desselben mit den suspendierten Teilchen zurückführt.

Aus den experimentellen Ergebnissen versuchte man Schlüsse auf die Natur der molekular oder kolloidal gelösten Teilchen zu ziehen. Es ergaben sich nämlich Gesetzmäßigkeiten, die auf einen tieferen Zusammenhang der Größe ν mit der Form und Größe der suspendierten Partikelchen hinzuweisen scheinen. Bei den Paraffinen konnte Staudinger¹⁾ z. B. Proportionalität von ν mit der Zahl der Kettenglieder feststellen, was nach den genaueren Messungen von Meyer und van der Wyk²⁾ allerdings nur angenähert zutrifft. Durch Vergleich der Viskositätsmessungen mit denen des osmotischen Druckes konnte man auch im Gebiete der kolloidalen Lösungen ziemlich weitgehende Aussagen über die Beziehungen zwischen dem Molekulargewicht und der sp. V. bei ähnlich gebauten Stoffen machen.

Ein ganz eigenartiges Verhalten zeigen viele kolloidale Lösungen, insbesondere die Lösungen von hochmolekularen organischen Stoffen³⁾. Bei ihnen ist η_{sp} noch vom angewandten Strömungsgefälle bzw. der Schubspannung abhängig, und zwar in der Weise, daß mit wachsender Schubspannung die Zähigkeit vom Anfangswerte η_0 bis zum Endwert η_∞ monoton absinkt. Diese Erscheinung, die man gewöhnlich als *Strukturviskosität*⁴⁾ bezeichnet, wurde allerdings nur in einem Gebiet untersucht, wo die Konzentrationsabhängigkeit der sp. V. nicht linear ist.

Einen Überblick über den Stand der experimentellen Forschung und der theoretischen Deutung der sp. V. findet man in den Ergebnisartikeln

¹⁾ H. Staudinger u. R. Nodzu, Ber. d. D. chem. Ges. **63**, 721, 1930; H. Staudinger u. W. Kern, ebenda **66**, 373, 1933; H. Staudinger u. F. Staiger, ebenda **68**, 707, 1935. — ²⁾ K. H. Meyer u. A. van der Wyk, Kolloid-ZS. **76**, 278, 1936. — ³⁾ W. Philippoff u. K. Hess, ZS. f. phys. Chem. (B) **31**, 237, 1936. — ⁴⁾ Eine zusammenfassende Darstellung siehe bei W. Philippoff, Kolloid-ZS. **71**, 1, 1935; **75**, 142, 155, 1936.

von Eirich und Mark¹⁾ und von Guth und Mark²⁾. In der Zeit nach dem Erscheinen dieser zusammenfassenden Berichte ist die schon erwähnte experimentelle Arbeit von van der Wyk und Meyer (l. c.) zu nennen, deren genauere Ergebnisse eine Nachprüfung der Staudingerschen Messungen als wünschenswert erscheinen lassen.

Bei allen Versuchen, aus dem experimentellen Tatsachenmaterial genauere Aussagen über die Natur der suspendierten Teilchen und ihre Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel abzuleiten, stört aber ganz wesentlich das Fehlen einer sicheren theoretischen Grundlage. Es ist nämlich bisher noch nicht gelungen, für nichtkugelförmige Teilchen die Beeinflussung der sp. V. im ganzen interessierenden Bereich eindeutig und streng theoretisch abzuleiten, auch nicht für einen vereinfachten Idealfall. Am weitesten reichen noch die Untersuchungen von Eisenschitz³⁾, der für den Fall verschwindender Brownscher Bewegung und für den Fall totaler Brownscher Bewegung der suspendierten Teilchen den Faktor ν für gestreckte Rotationsellipsoide auf Grund der Jefferyschen hydrodynamischen Lösungen angeben konnte. Ziemlich gut stimmen mit seinen Rechnungen für totale Brownsche Bewegung, wenn man von Feinheiten absieht, die Resultate von Kuhn⁴⁾ überein, die auf elementarste Weise abgeleitet wurden. Die Arbeiten von Guth⁵⁾ haben nichts wesentlich Neues gegenüber früheren Untersuchungen gebracht⁶⁾.

Die vorliegende Arbeit soll nun diese Lücke auszufüllen versuchen, indem für den Idealfall suspendierter starrer Rotationsellipsoide die sp. V. in Abhängigkeit von Form und absoluter Größe der Teilchen im ganzen interessierenden Geschwindigkeitsbereich theoretisch einwandfrei berechnet wird. Dadurch wird die theoretische Grundlage für die Auswertung der Viskositätsmessungen an realen Suspensionen gegeben.

2. *Theorie der spezifischen Viskosität.* Nach Einstein⁷⁾ ist die Erhöhung der inneren Reibung durch die suspendierten Teilchen auf zusätzliche dissipierte Leistung als Folge der Störung der Flüssigkeitsbewegung durch

¹⁾ F. Eirich u. H. Mark, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* XV, 1936. — ²⁾ E. Guth u. H. Mark, ebenda XIII, 1933. — ³⁾ R. Eisenschitz, *ZS. f. phys. Chem. (A)* **158**, 78, 1931; **163**, 133, 1933; *Phys. ZS.* **34**, 411, 1933. — ⁴⁾ W. Kuhn, *ZS. f. phys. Chem. (A)* **161**, 1, 1932. — ⁵⁾ E. Guth, *Kolloid-ZS.* **74**, 147, 1936; **75**, 15, 1936. — ⁶⁾ Nach dem Abschließen der vorliegenden Arbeit ist mir die Abhandlung von J. M. Burgers, *Verh. K. Nederl. Akad. Wet., Afd. Natuurk., 1. Sec.*, **16** (4), 113, 1938, bekannt geworden, die eine Zusammenfassung und teilweise Weiterführung der bisherigen Bearbeitungen der sp. V. von Suspensionen ellipsoidförmiger Teilchen (Stäbchen) darstellt. — ⁷⁾ A. Einstein, *Ann. d. Phys.* **19**, 289, 1906; **34**, 598, 1911.

die Teilchen zurückzuführen. Für die praktische Durchrechnung der sp. V. muß das hydrodynamische Problem der Bewegung der Teilchen in der Strömung gelöst werden. Derartige Lösungen sind größtenteils nur für die trägheitslose Bewegung gefunden worden [Lösungen der vereinfachten Stokesschen Gleichungen¹⁾]. Für starre suspendierte Kugeln und vollständiges Haften ist die sp. V. von Einstein (l. c.), für Gleitung von Eisenschitz²⁾, für flüssige Kugeln und Haften von Taylor³⁾ berechnet worden. Die Gleitung an der Teilchenoberfläche, die der makroskopischen Hydrodynamik unbekannt ist, tritt nach den theoretischen Untersuchungen über den Widerstand von kleinen Kugeln in Gasen von Epstein und Sexl⁴⁾ dann in Erscheinung, wenn die mittlere freie Weglänge vergleichbar oder größer als die Dimensionen der suspendierten Teilchen wird. Bei Flüssigkeiten ist die mittlere freie Weglänge wesentlich kleiner als die Dimensionen der Moleküle. Deshalb erscheint hier das Auftreten der Gleitung weniger wahrscheinlich. Man muß aber immer im Auge behalten, daß die Einführung einer Gleitung im molekularen Gebiet nur ein Mittel darstellt, um die makroskopische Hydrodynamik wenigstens formal auch auf diese Dimensionen, wo ihre Voraussetzungen nicht mehr erfüllt sind, anwenden zu können.

3. Bewegung ellipsoidförmiger Teilchen. Ellipsoidförmige Teilchen können wegen ihrer Form und Starrheit weder der Rotations- noch der Dilatationsbewegung der Flüssigkeit folgen, nur die Translation machen sie mit. Die hydrodynamischen Bewegungsgleichungen für vollständiges Haften⁵⁾ an der Ellipsoidoberfläche wurden von Jeffery⁶⁾ mit Hilfe der Dirichletschen Gravitationspotentiale gelöst. Er stützt sich dabei auf Arbeiten von Oberbeck⁷⁾, der die Translationsbewegung, und von Edwards⁸⁾, der die Rotationsbewegung eines Ellipsoides in einer zähen Flüssigkeit untersucht hat, und wendet dann die gefundene Lösung auf das Problem der sp. V. an. Die Bewegungsgleichungen ergeben sich aus der Forderung des Verschwindens des Drehmomentes auf das suspendierte

¹⁾ Die genaueren Durchrechnungen von C. W. Oseen, *Neuere Methoden und Ergebnisse in der Hydrodynamik*, Leipzig 1927, stimmen mit den einfachen Lösungen weitgehend überein, falls diese schon eindeutig und sinnvoll sind.

— ²⁾ R. Eisenschitz, *Phys. ZS.* **34**, 411, 1933. — ³⁾ G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **138**, 240, 1932. — ⁴⁾ S. Epstein, *Phys. Rev.* **23**, 710, 1924; Th. Sexl, *Ann. d. Phys.* **81**, 855, 1926. — ⁵⁾ R. Eisenschitz, *Phys. ZS.* **34**, 411, 1933, hat auch die Lösung für vollständige Gleitung angegeben. Doch soll dieser Fall hier nicht berücksichtigt werden. — ⁶⁾ G. B. Jeffery, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **102**, 161, 1922. — ⁷⁾ A. Oberbeck, *Crelles Journ.* **81**, 62, 1876. — ⁸⁾ D. Edwards, *Quart. Journ. Math.* **26**, 70, 1892.

Ellipsoid, was eben aus der Vernachlässigung der Trägheitskräfte in den vereinfachten Stokesschen Grundgleichungen, die der Ableitung zugrunde gelegt wurden, zwangsläufig verlangt werden muß. Für Rotationsellipsoide lauten sie:

$$\left. \begin{aligned} \dot{\varphi} &= \frac{1}{2} q (1 + b \cos 2 \varphi), \\ \dot{\theta} &= \frac{1}{2} q b \sin \theta \cos \theta \sin 2 \varphi, \\ \dot{\varphi} \cos \theta + \dot{\psi} &= \frac{1}{2} q \cdot \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

mit

$$b = \frac{a_1^2 - a_2^2}{a_1^2 + a_2^2}$$

(a_1 = halbe Figurenachse, a_2 = halbe Querachse),

[Strömungsfeld $\mathbf{w} = (0, q \cdot x, 0)$, φ = Winkel zwischen XZ und $a_1 Z$, θ = Winkel zwischen Z und a_1 , ψ = Winkel zwischen $Z a_1$ und $a_1 a_2$]. Die Koordinate ψ ist für das Viskositätsproblem belanglos. Die Bahngleichungen ergeben sich zu

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{tg} \varphi &= \sqrt{\frac{1+b}{1-b}} \cdot \operatorname{tg} \left[\frac{\sqrt{1-b^2}}{2} \cdot q(t-t_0) \right], \\ \operatorname{tg} \theta &= \frac{1}{k \sqrt{1+b \cos 2 \varphi}} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

(t_0 und k sind Integrationskonstanten).

Zu ähnlich gebauten Formeln kamen auf elementarem Wege Haller¹⁾ und Kuhn²⁾.

Die Lösung Gleichung (3) benutzt nun Jeffery für die Berechnung der sp. V. Die zusätzliche dissipierte Leistung ist keine zeitliche Konstante, sondern ändert sich mit der momentanen Lage des Teilchens. Nach Jeffery ergibt sich die sp. V. als Funktion der Teilchenorientierung zu

$$\eta_{\text{sp, mom}} = \frac{\frac{4}{3} \pi \cdot a_1 a_2^2}{V} \cdot \left\{ \left[\frac{\alpha_0''}{2 a_2^2 \alpha_0' \beta_0'} + \frac{1}{2 a_2^2 \alpha_0'} - \frac{1}{(a_1^2 + a_2^2) \beta_0'} \right] \cdot \sin^4 \theta \sin^2 2 \varphi + \frac{1}{a_2^2 \alpha_0'} \cos^2 \theta + \frac{2}{(a_1^2 + a_2^2) \beta_0'} \cdot \sin^2 \theta \right\}, \quad (4)$$

$\frac{4}{3} \pi \cdot a_1 a_2^2$ = Volumen des Teilchens, V = Volumen der Flüssigkeit,

$$\frac{\frac{4}{3} \pi \cdot a_1 a_2^2}{V} = c = \text{Konzentration,}$$

¹⁾ W. Haller, Kolloid-ZS. **61**, 26, 1932. — ²⁾ W. Kuhn, ZS. f. phys. Chem. (A) **161**, 1, 1932.

$$\alpha'_0 = \int_0^\infty \frac{dx}{(a_1^2 + x)^{1/2} \cdot (a_2^2 + x)^3}, \quad \alpha''_0 = \int_0^\infty \frac{x dx}{(a_1^2 + x)^{1/2} (a_2^2 + x)^3},$$

$$\beta'_0 = \int_0^\infty \frac{dx}{(a_1^2 + x)^{3/2} (a_2^2 + x)^2}, \quad \beta''_0 = \int_0^\infty \frac{x dx}{(a_1^2 + x)^{3/2} (a_2^2 + x)^2}.$$

Der Wert $\eta_{sp, \text{mom}}$ pendelt bei einem Teilchen zwischen einem minimalen und einem maximalen Wert in demselben Rhythmus, wie das Teilchen seine Bahn beschreibt. Die Periode des halben Umlaufes und des Pendelns (Fig. 5) ergibt sich für alle Bahnen einheitlich zu

$$\tau_0 = \frac{2\pi}{q\sqrt{1-b^2}}. \quad (5)$$

Auf dieses Pendeln soll weiter unten noch genauer eingegangen werden.

Praktisch wichtig ist der zeitliche Mittelwert η_{sp} bzw. ν , in den die Mittelwerte der Größen $\sin^2 \theta$, $\cos^2 \theta$ und $\sin^4 \theta \cdot \sin^2 2\varphi$ für die ganze Bahn eingehen. Für jede Bahn, also für jedes k^2 ergibt sich ein anderer Mittelwert:

$$\eta_{sp, k^2} = c \cdot \left\{ \frac{2 a_1^2 a_2^2}{(a_1^2 - a_2^2)} \left[\frac{(a_1^2 + a_2^2)^2 + 4 a_1^2 a_2^2 k^2}{a_1 a_2 \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + 2 a_1^2 k^2} \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + 2 a_2^2 k^2}} - 2 \right] \right.$$

$$\cdot \left[\frac{\alpha''_0}{2 a_2^2 \alpha'_0 \beta'_0} + \frac{1}{2 a_2^2 \alpha'_0} - \frac{2}{(a_1^2 + a_2^2) \beta'_0} \right]$$

$$+ \frac{2 a_1 a_2 k^2}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2 + 2 a_1^2 k^2} \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + 2 a_2^2 k^2}}$$

$$\cdot \left[\frac{1}{a_2^2 \alpha'_0} - \frac{2}{(a_1^2 + a_2^2) \alpha'_0} \right] + \frac{2}{(a_1^2 + a_2^2) \alpha'_0} \left. \right\}. \quad (4a)$$

Für verlängerte Ellipsoide (Stäbchen) liegt das ν_{\min} bei $k^2 = \infty$ ($\theta = 0^\circ$, Figurenachse in der Z-Richtung), das ν_{\max} bei $k^2 = 0$ ($\theta = 90^\circ$, Figurenachse in der Strömungsebene; den maximalen Beitrag liefern in diesem Falle die Lagen um $\varphi = 45^\circ$ herum). Bei abgeplatteten Teilchen (Scheibchen) vertauschen die k^2 ihre Rolle: Die Lage der Achse in der Polrichtung gibt das ν_{\max} , die Lage in der Strömungsebene das ν_{\min} . Für andere Werte von k^2 liegen die ν zwischen den beiden Grenzen ν_{\min} und ν_{\max} , die für verschiedene Achsenverhältnisse $p = a_1/a_2$ in der Fig. 1 aufgetragen sind.

¹⁾ Die Werte dieser Integrale sind bei R. Eisenschitz, ZS. f. phys. Chem. (A) **163**, 133, 1933, angegeben.

Durch die hydrodynamischen Bewegungsgleichungen ist keine der möglichen Bahnen irgendwie bevorzugt. Es verbleibt die Unbestimmtheit in der Berechnung des v^1). Um diese zu beseitigen, nimmt Jeffery das

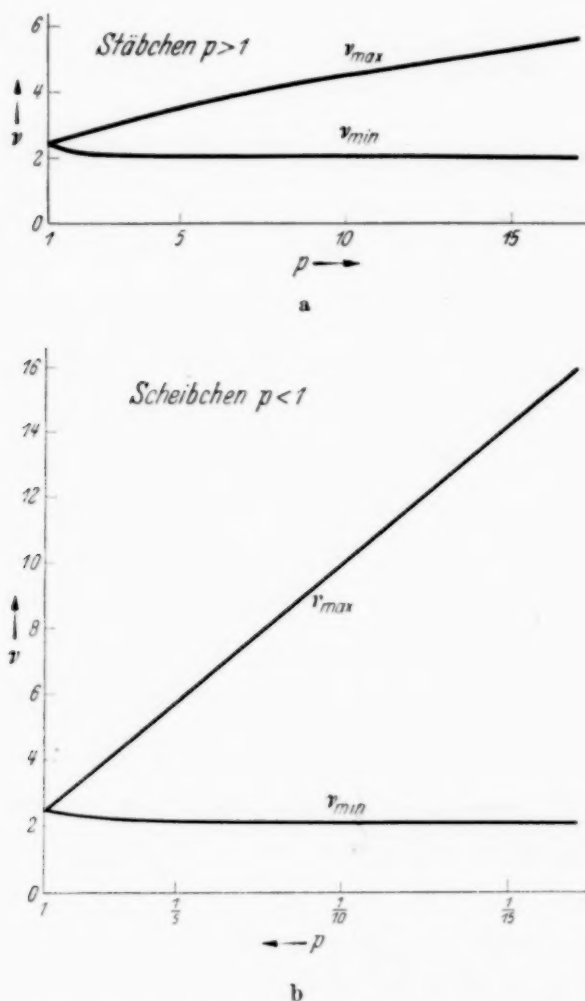


Fig. 1. v_{min} und v_{max} nach G. B. Jeffery:
a) für gestreckte Rotationsellipsoide, $p > 1$,
b) für abgeplattete Rotationsellipsoide, $p < 1$.

Extremumsprinzip zu Hilfe. In der Strömung soll nur der Zustand der minimalen dissipierten Energie verwirklicht werden. Modellversuche von

¹⁾ Betrachtet man eine Flüssigkeitsströmung ohne Rotationskomponenten, also eine reine Dilatationsbewegung, so stellen sich die gestreckten Rotationsellipsoide mit der Figurenachse in die Hauptdilatationsrichtung. Da diese Einstellung von der Anfangslage unabhängig ist und sich zwangsläufig aus den hydrodynamischen Bewegungsgleichungen ergibt, fallen bei der Berechnung des v alle Schwierigkeiten mit der Verteilungsfunktion weg. Die berechneten Werte [R. Eisenschitz, ZS. f. phys. Chem. (A) **158**, 78, 1931] haben aber keine praktische Bedeutung, da es bisher noch nicht gelungen ist, eine reine Dilatationsströmung zu verwirklichen. Die übliche laminare Strömung enthält immer eine nichtverschwindende Rotationskomponente.

Taylor¹⁾ sollten diese Annahme, wenigstens, was die Orientierung der Teilchen anbelangt, insoweit stützen, als gefunden wurde, daß die stäbchenförmigen Teilchen die Polgegend (Z-Achse) vorzuziehen scheinen. Bei den Modellversuchen von Eirich, Bunzl und Margaretha²⁾ auch an länglichen Teilchen hat sich teilweise das entgegengesetzte ergeben, während die dabei gemessenen ν weit oberhalb des Jefferyschen ν_{\max} liegen, sich also gar nicht der Theorie anpassen wollen.

II. Verteilungsfunktion.

1. *Rein hydrodynamische Betrachtungsweise.* Als Hauptproblem bei der Berechnung der sp. V. bzw. der Größe ν für Suspensionen ellipsoidförmiger Teilchen erweist sich, da das hydrodynamische Grundproblem der Bewegung eines Teilchens schon gelöst vorliegt, die Bestimmung der Verteilungsfunktion für die Figurenachsen. Zum Auffinden derselben darf man keine neuen Annahmen einführen, solange man reine Hydrodynamik treiben will. Jeder Zustand ist durch die Anfangsbedingungen eindeutig bestimmt. Man braucht die Kenntnis des Einschaltvorganges, um aus der Verteilung der Teilchen in ruhender Flüssigkeit diejenige bei stationärer Strömung bestimmen zu können.

a) *Der Einschaltvorgang.* Bei seiner Behandlung muß man den bisherigen Voraussetzungen entsprechend in den zeitabhängigen Stokesschen Gleichungen die Beschleunigungsglieder streichen. Wenn man das Einschalten der Strömung genügend langsam vornimmt, was praktisch auch immer der Fall ist, werden die durch \dot{q} hervorgerufenen Beschleunigungen und Drehmomente am Teilchen nie größer, als sie beim Durchlaufen der Teilchenbahn im Falle stationärer Flüssigkeitsströmung vorkommen, die man bei der Ableitung von Gleichung (2) gleich Null gesetzt hat³⁾.

¹⁾ G. I. Taylor, Proc. Roy. Soc. London (A) **103**, 58, 1923. — ²⁾ F. Eirich, M. Bunzl u. H. Margaretha, Kolloid-ZS. **75**, 20, 1936.

³⁾ Die größten Geschwindigkeiten und Beschleunigungen treten bei Teilchen auf, die sich in der Strömungsebene bewegen. Aus der Geschwindigkeit \dot{q} [Gleichung (2)] bestimmt sich die Beschleunigung bei veränderlichem q zu

$$\ddot{q} = -qb \sin 2\varphi + \frac{\dot{q}}{2} (1 + b \cos 2\varphi),$$

wobei sich das erste Glied auf den stationären Zustand, das zweite auf den Einschaltvorgang bezieht. Das Verhältnis der zugeordneten maximalen Drehmomente

$$\frac{\dot{q}}{q} \cdot \frac{1 + |b|}{2|b|}$$

Der Einschaltvorgang ist also quasistationär. Die Teilchen besitzen in jedem Augenblick die Geschwindigkeiten, die dem momentanen Wert von q entsprechen. Führt man an Stelle der Zeit t eine dimensionslose Variable ϑ durch die Substitution

$$\vartheta = \int_0^t q \, dt \quad (6)$$

ein, so bekommt man dieselben Bahngleichungen wie im stationären Falle

$$\operatorname{tg} \varphi = \sqrt{\frac{1+b}{1-b}} \operatorname{tg} \left[\frac{\sqrt{1-b^2}}{2} (\vartheta - \vartheta_0) \right], \quad \operatorname{tg}^2 \theta = \frac{1}{k^2 (1 + b \cos 2\varphi)}, \quad (3a)$$

nur an Stelle von $q \cdot t$ in Gleichung (3) steht jetzt ϑ . Das Aussehen der Bahn ändert sich nicht, allein die Bewegung wird auf eine andere Zeitskala



Fig. 2. q, t -Diagramm beim Einschalten der Strömung.

bezogen. Ist der stationäre Zustand erreicht, so hat die Hilfsgröße ϑ für alle Teilchen, die in ganz beliebigen Anfangslagen, aber gleichzeitig von der einsetzenden Strömung erfaßt wurden, denselben Phasenunterschied ϑ' gegenüber $q \cdot t$. Dieser ist einfach gleich dem Flächeninhalt der gestrichelten Fläche in Fig. 2, was man sich aus der Definition [Gleichung (6)] leicht überlegt.

Die Teilchenverteilung in der strömenden Flüssigkeit erhält man demnach, wenn man als Anfangslagen in die Bahngleichungen [Gleichung (3)] die Lagen in der ruhenden Flüssigkeit einsetzt. Der ganze Einschaltvorgang ist ohne Einfluß auf die Endverteilung.

(q = Geschwindigkeitsgefälle im Endzustand), kann leicht beliebig klein gemacht werden. Es ist nur nötig, das Einschalten so zu führen, daß die folgende Ungleichung besteht:

$$\dot{q} \ll q \cdot \frac{2|b|}{1+|b|}.$$

Schwierigkeiten könnten sich nur bei $b = 0$ ergeben. Dieser Fall (kugelförmige Teilchen) kommt aber überhaupt nicht in Betracht, da man bei Kugeln von einer Richtungsverteilung nicht gut sprechen kann. In jedem anderen Fall $b \neq 0$ kann der Ungleichung mit endlichen, von Null verschiedenen Werten \dot{q} Genüge geleistet werden.

b) *Verhalten der sp. V.* Jeder beliebigen Verteilung der Teilchenachsen in der ruhenden Flüssigkeit entspricht eine und eine einzige Verteilung in der strömenden Flüssigkeit. Die Ruhelage des einzelnen Teilchens (θ_0, φ_0) ist Anfangslage einer bestimmten Bahn (k^2) und legt auch die Zeitzählung t_0 auf dieser Bahn fest, da man die Phasenverschiebung ϑ' gleich Null setzen darf. Der zeitliche Verlauf der Teilchenverteilung in der Strömungsebene bei isotropem Anfangszustand ist in der Fig. 3 aufgetragen. Das Verhalten ist wesentlich vom Achsenverhältnis der Teilchen abhängig.

Die ursprüngliche Verteilung wiederholt sich in zeitlichen Abständen $\tau = 2\pi/q \sqrt{1-b^2}$. Diese halbe Umlaufperiode der Teilchen ist also auch Periode des zeitlichen Pendelns der sp. V. Beobachtbar wäre sie nur bei der Couetteschen Anordnung, wo q praktisch konstant ist, in der Kapillare wird das Pendeln durch Überlagerung ($0 \leq q \leq q_{\max}$) bis zur Unkenntlichkeit verwischt.

Die Amplitude und der Mittelwert der sp. V. hängen aber nur von der Anfangsverteilung ab (bei

ein und derselben Teilchenart!). Sieht man von statistischen Schwankungen ab, so kommt nur die isotrope Verteilung der Teilchenachsen als Ausgangslage in Betracht. Für diesen Fall haben Eisenschitz¹⁾ und Burgers (l. c.) den Mittelwert ν für Stäbchen ($p = a_1/a_2 \geq 1$) berechnet, ohne dabei Aussagen über die Berechtigung des Verfahrens mit Rücksicht auf den Einschaltvorgang gemacht zu haben.

Es wäre interessant, diesen rein hydrodynamischen Fall einmal experimentell zu verwirklichen, um die etwas fremdartig anmutenden Aussagen

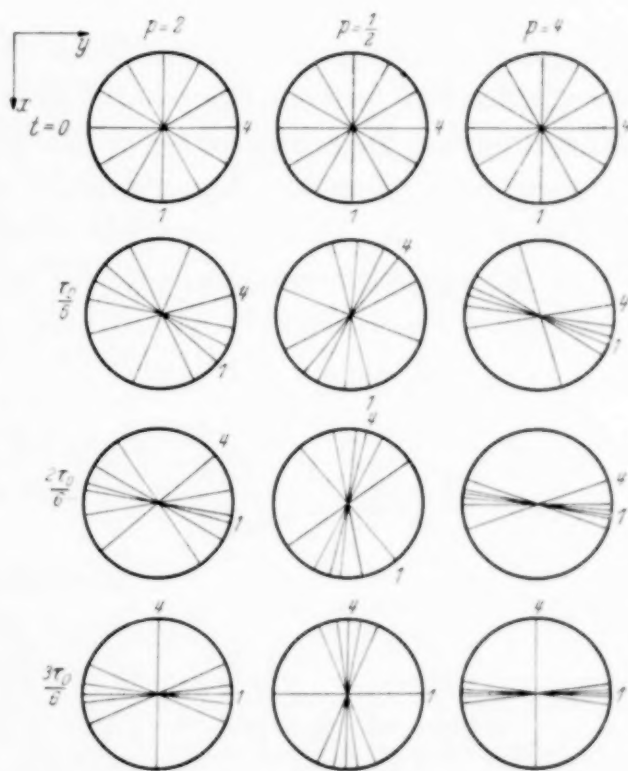


Fig. 3. Zeitlicher Verlauf der Teilchenhauptachsenverteilung in der Strömungsebene für 6 Teilchen bei isotroper Anfangsstellung [Gleichung (3)]. X = Richtung des Geschwindigkeitsgradienten, Y = Strömungsrichtung.

¹⁾ R. Eisenschitz, ZS. f. phys. Chem. (A) 158, 78, 1931.

der hydrodynamischen Theorie zu prüfen. Bei langen Versuchszeiten könnte man vielleicht noch auf Effekte stoßen, die von den vernachlässigten Trägheitskräften stammen, da sich ihre Beiträge mit der Zeit summieren müssen. — Weiter unten bei der Betrachtung der Brownschen Bewegung wird noch eingehender untersucht werden können, wann die Voraussetzungen dieser Behandlungsweise erfüllt sind. Man kann schon hier vorwegnehmen, daß im Gebiete der kolloidalen und noch mehr der molekularen Lösungen ganz andere Gesetzmäßigkeiten gelten.

2. *Berücksichtigung der Brownschen Bewegung.* Bei kleinen Teilchen ist auf jeden Fall noch die Brownsche Bewegung bei der Bildung der Verteilungsfunktion zu berücksichtigen. Es handelt sich hier nicht um die translatorischen Verschiebungen, sondern um die Drehung der Teilchen um ihre Querachse. Als Maß der Stärke dieser Brownschen Verschiebungen ist die Rotationsdiffusionskonstante für die Drehungen um diese Achse anzusehen. Nach Gans¹⁾ ist sie für gestreckte Rotationsellipsoide ($p = a_1/a_2 > 1$):

$$D = \frac{kT}{4\eta_0 \frac{4\pi a_1 a_2^2}{3}} \cdot \frac{p^2}{p^4 - 1} \cdot \left[-1 + \frac{2p^2 - 1}{2p\sqrt{p^2 - 1}} \log \frac{p + \sqrt{p^2 - 1}}{p - \sqrt{p^2 - 1}} \right] \quad (7)$$

und für abgeplattete ($p < 1$):

$$D = \frac{kT}{4\eta_0 \frac{4\pi a_1 a_2^2}{3}} \cdot \frac{p^2}{1 - p^4} \left[1 + \frac{1 - 2p^2}{p\sqrt{1 - p^2}} \cdot \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{1 - p^2}}{p} \right], \quad (7a)$$

k = Boltzmannsche Konstante = $1,372 \cdot 10^{-16}$,

T = absolute Temperatur (= 293,20° K in allen Figuren und Tabellen).

In der Fig. 4 sind die Werte von D ²⁾ für verschiedenes Achsenverhältnis und Volumen aufgetragen. Als Parameter ist der mittlere Radius ($r^3 = a_1 \cdot a_2^2$) gewählt worden.

Um die Brownsche Bewegung in die bisher rein hydrodynamische Betrachtung einbeziehen zu können, muß man die Bewegungsgleichungen (3) statistisch umdeuten. Die regellose Bewegung der Lösungsmittelmoleküle

¹⁾ R. Gans, Ann. d. Phys. **86**, 628, 1928. — ²⁾ Bei der Berechnung von D ist ein Wert $\eta_0 = 1$ cPoise gewählt worden. Die folgenden Ausführungen sind alle auf diesen Wert bezogen. Die Änderungen der abgeleiteten Größen bei anderer Wahl sind in den Figuren angegeben.

erteilt dem suspendierten Teilchen Geschwindigkeiten, die man als Brownsche Zitterbewegung beobachten kann. Im Mittel heben sich die dadurch entstandenen Verschiebungen gegenseitig auf. In der strömenden Flüssigkeit überlagert sich der Wärmebewegung der Moleküle die Strömung als eine geordnete Bewegung. Diese wird durch die Zusammenstöße auch auf das suspendierte Teilchen übertragen, und zwar ergibt sich jetzt für das Teilchen im zeitlichen Mittel für die angenommene Geschwindigkeit (es interessiert hier nur die Rotationsbewegung) jene Geschwindigkeit, die den Jefferyschen Gleichungen (2) entspricht. Der Einfluß der Brownschen Bewegung äußert sich praktisch darin, daß die in Gleichung (3) angegebenen Bahnen nicht mehr in einem, sondern nur stückweise durchlaufen werden, es ändern sich also für jedes Teilchen mit der Zeit die Anfangsbedingungen.

a) *Allgemeine Diffusionsgleichung.* Die Verteilungsfunktion, die die Dichte der Teilchen in der Richtung θ , φ zur Zeit t angibt, genügt der allgemeinen Diffusionsgleichung. In ein bestimmtes Raumwinkelement $d\Omega$ wandern Teilchen aus der Umgebung erstens unter dem Einfluß der Strömung, die jedem Teilchen eine gewisse Geschwindigkeit vorschreibt, und zweitens wegen der Brownschen Rotationsdiffusion, die einen Strom entgegen dem Dichtegradienten der Verteilungsfunktion Φ verursacht. Die beiden Teilchenströme sind gegeben durch

$$\left. \begin{aligned} j_{\text{str}} &= \Phi (\dot{\theta}, \sin \theta \cdot \dot{\varphi}) = j \cdot \Phi, \\ j_{\text{Dif}} &= -D \cdot \text{grad } \Phi = -D \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \theta}, \frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} \right), \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

¹⁾ Für ein anderes $\bar{\eta}_0$ (in cPoise) wird

$$\begin{aligned} \log \bar{D} &= \log D - \log \bar{\eta}_0, \\ \log \bar{t}' &= \log t' + \log \bar{\eta}_0. \end{aligned}$$

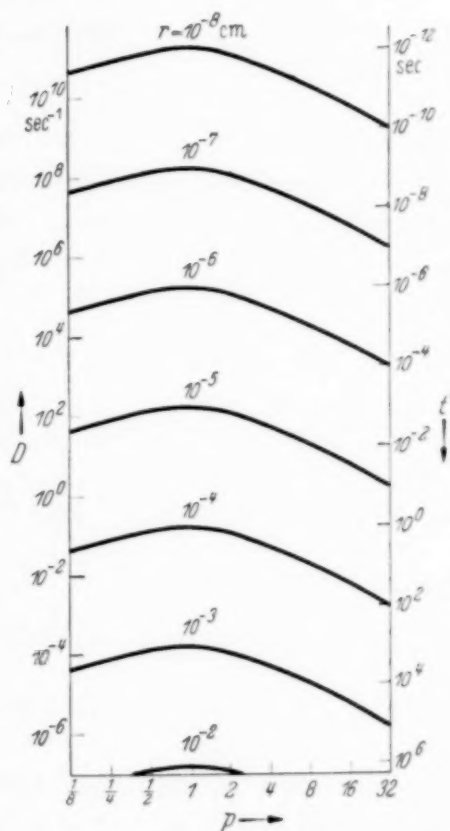


Fig. 4. Diffusionskonstante D und Einstellzeit $t' = 1/6 D$ ($\eta_0 = \text{cPoise}^1$) in Abhängigkeit vom mittleren Radius $r = \sqrt[3]{a_1 \cdot a_2^2}$ und dem Achsenverhältnis $p = a_1/a_2$.

wobei die erste Komponente den Teilchenstrom in der Richtung wachsender θ , die zweite in der Richtung wachsender φ bedeutet. Die zeitliche Abnahme der Teilchendichte in der Richtung θ , φ ist durch die Divergenz des gesamten Teilchenstromes gegeben:

$$\operatorname{div} (\mathbf{j}_{\text{Str}} + \mathbf{j}_{\text{Dif}}) = - \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (9)$$

Setzt man für $\dot{\theta}$ und $\dot{\varphi}$ die Werte aus Gleichung (2) ein, so wird die Diffusionsgleichung des Problems

$$\left. \begin{aligned} -D \cdot \Delta \Phi + q \left[\frac{1 + b \cos 2\varphi}{2} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} + \frac{b \sin \theta \cos \theta \sin 2\varphi}{2} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right. \\ \left. - \frac{3b \sin^2 \theta \cdot \sin 2\varphi}{2} \cdot \Phi \right] = - \frac{\partial \Phi}{\partial t}, \\ \Delta = \frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Durch den Ansatz

$$\Phi = F(\Theta, \varphi) \cdot T(t) \quad (11)$$

läßt sich die allgemeine Diffusionsgleichung (10) in den räumlichen

$$\Delta F - \frac{q}{D} \left[\frac{1 + b \cos 2\varphi}{2} \cdot \frac{\partial F}{\partial \varphi} + \frac{b \sin \theta \cos \theta \sin 2\varphi}{2} \cdot \frac{\partial F}{\partial \theta} - \left(\frac{3b \sin^2 \theta \sin 2\varphi}{2} + \frac{\lambda}{q} \right) F \right] = 0 \quad (10a)$$

und den rein zeitabhängigen Teil

$$\frac{dT}{dt} + \lambda T = 0 \quad (10b)$$

trennen.

Beim Auffinden der Eigenwerte λ wollen wir uns auf den ebenen Fall beschränken. Bei der Behandlung des räumlichen Falles, der ungemein viel komplizierter ist, kann, wenigstens was das allgemeine Verhalten der Eigenwerte und ihre Größenordnung anbelangt, nichts wesentlich Neues hinzukommen, so daß sich die größere Rechenarbeit nicht lohnt. Die eventuell vorhandene Entartung der Eigenwerte im räumliche Falle ist für unser Problem belanglos, wichtig ist nur, daß der niedrigste Eigenwert einfach ist.

Zur Bestimmung der Eigenwerte des zugeordneten ebenen Problems

$$\frac{d^2 F}{d\varphi^2} - \sigma \left[\frac{1 + b \cos 2\varphi}{2} \cdot \frac{dF}{d\varphi} - \left(b \sin 2\varphi + \frac{\lambda}{q} \right) F \right] = 0, \quad \sigma = \frac{q}{D} \quad (12)$$

setzen wir die Lösung als Fouriersche Reihe an

$$F = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n \cdot e^{2ni\varphi}. \quad (13)$$

Durch diesen Ansatz wird die Periodizitätsforderung von selbst erfüllt. Durch Zusammenfassen der Glieder mit der gleichen Exponentialfunktion bekommt man die Rekursionsformel

$$A_{n-1} \cdot \frac{ib}{2} \cdot n + A_n \left(\frac{4n^2}{\sigma} + ni - \frac{\lambda}{q} \right) + A_{n+1} \cdot \frac{ib}{2} \cdot n = 0. \quad (14)$$

Die Eigenwerte ergeben sich als Wurzeln der Determinante¹⁾ dieses unendlichen Systems von linearen Gleichungen mit unendlich vielen Unbekannten zu:

$$\lambda_{\pm n} = 4n^2 D \pm qni\sqrt{1-b^2}. \quad (16)$$

Der zeitabhängige Teil der entsprechenden Eigenfunktionen lautet

$$T_{\pm n} = T_0 \cdot e^{-\lambda_{\pm n} \cdot t} = T_0 \cdot e^{-4n^2 D \cdot t} \cdot e^{\pm qni\sqrt{1-b^2} \cdot t}. \quad (17)$$

Der zweite Faktor ist eine rein periodische Funktion der Zeit und gibt das Pendeln der Verteilungsfunktion wieder, welcher wir schon bei der rein

¹⁾ Im räumlichen Fall ist die Lösung als Reihe nach Kugelflächenfunktionen anzusetzen. Die zugehörige Determinante lautet:

$$\left. \begin{array}{cccccccccc} \dots & (2,-2) & (2,-1) & (1,-1) & (0,0) & (1,0) & (1,1) & (2,0) & (2,1) & \dots \\ & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \\ (1,-2) & \dots & -\frac{ib}{4} \cdot \frac{160}{3} & 0 & \frac{6}{\sigma} - i - \frac{\lambda}{q}, -\frac{ib}{4} & +\frac{ib}{4} \cdot \frac{1}{7} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ (0,0) & \dots & 0 & 0 & 0 & -\frac{\lambda}{q} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ (1,0) & \dots & 0 & -\frac{ib}{4} \cdot \frac{80}{7}, -\frac{ib}{4} \cdot \frac{24}{7} & 0 & \frac{6}{\sigma} - \frac{\lambda}{q}, +\frac{ib}{4} \cdot \frac{24}{7} & 0 & +\frac{ib}{4} \cdot \frac{80}{7} & \dots \\ (1,1) & \dots & 0 & 0 & 0 & +\frac{ib}{4}, -\frac{ib}{4} \cdot \frac{1}{7}, \frac{6}{\sigma} + i - \frac{\lambda}{q}, -\frac{ib}{4} \cdot \frac{1}{32} & 0 & \dots \\ & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \end{array} \right\} \quad (15)$$

In einer Horizontalen treten höchstens sieben von Null verschiedene Glieder auf. In der Horizontalen (0, 0) ist nur das Glied $-\lambda/q$ nicht Null. Daraus ergibt sich sofort, daß $\lambda = 0$ ein Eigenwert der räumlichen Diffusionsgleichung (10a) ist.

hydrodynamischen Verteilung begegnet sind. Die zu verschiedenen n gehörigen Frequenzen sind einfache Vielfache der Grundfrequenz

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{q \sqrt{1-b^2}}{2\pi},$$

die zugleich die Frequenz beim Umlaufen der Teilchenachse auf einer ungestörten Bahn ist. In Fig. 5 ist diese Grundperiode als Funktion des Achsenverhältnisses aufgetragen.

Der erste Faktor mit dem wesentlich negativen Exponenten stellt ein zeitliches Abklingen der Eigenfunktion dar. Die Zeit, in der die Exponential-

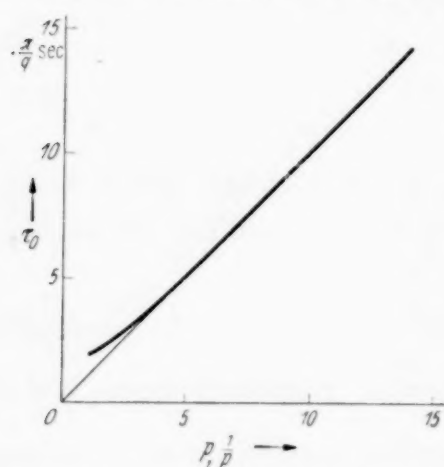


Fig. 5. Periode des Pendelns der sp. V.

$$\tau_0 = \frac{2\pi}{q \sqrt{1-b^2}} = \frac{\pi}{q} \left(p + \frac{1}{p} \right).$$

funktion auf den e -ten Teil abgesunken ist, die Abklingzeit $t' = 1/4 n^2 D$ ist umgekehrt proportional der Diffusionskonstante und dem Quadrat der Ordnungszahl des Eigenwertes. Die Schwingungen der Verteilungsfunktion klingen desto schneller ab, je größer ihre Frequenz ist. Die zum Eigenwerte $\lambda = 0$ gehörende Eigenfunktion ist aber zeitunabhängig. Sie stellt die stationäre Lösung des Problems dar, die dadurch ausgezeichnet ist, daß sie sich allein als stabil gegenüber den Störungen durch die Brownsche Bewegung erweist.

Im räumlichen Falle werden die Verhältnisse ähnlich liegen. Die stationäre Lösung ($\lambda = 0$) ist einfach. Die Abklingzeit der niedrigsten zeitabhängigen Lösung, die also als Einstellzeit der stationären Verteilung angesehen werden kann, ist gegeben durch

$$t' = \frac{1}{6D}. \quad (18)$$

Die Werte sind in Fig. 4 eingetragen.

b) Zeitlicher Verlauf der Teilchenverteilung. Wir haben uns folgendes Bild von der Strömung einer Suspension von Ellipsoiden zu bilden. In der ruhenden Flüssigkeit sind die Teilchenachsen ganz willkürlich verteilt. Der wahrscheinlichste Zustand wird derjenige sein, bei dem keine Raumrichtung bevorzugt wird. Um die statistischen Schwankungen kümmern wir uns nicht. Doch ist der Anfangszustand in seinen Einzelheiten für die folgende Betrachtung völlig belanglos.

Die Strömung wird quasistatisch eingeschaltet, die Teilchen nehmen momentan die dem jeweils herrschenden Geschwindigkeitsgefälle q entsprechenden Geschwindigkeiten an. Beim Erreichen des Endzustandes ist eine gewisse Verteilung $\Phi_0(\theta, \varphi, t = 0)$ der Teilchenrichtungen vorhanden. Diese Funktion kann man wegen des Vollständigkeitscharakters der Eigenlösungen der Diffusionsgleichung (10) als folgende Summe darstellen:

$$\Phi_0(\theta, \varphi, t = 0) = \sum_{\lambda} F_{\lambda}(\theta, \varphi) \cdot T_{\lambda}(t = 0), \quad (11 a)$$

wobei der angehängte Index λ die einzelnen Eigenfunktionen charakterisiert. Die Zeitabhängigkeit der rechten Seite der Gleichung (20a) gibt nun die ganze zeitliche Entwicklung der Verteilung wieder. Die periodischen Anteile klingen in der oben angegebenen Weise ab und nach einer bestimmten Zeit, die im wesentlichen durch das Abklingen des niedrigsten periodischen Gliedes mit der Grundfrequenz $1/\tau_0$ bestimmt ist, ist nur noch die stationäre Verteilung vorhanden. Diese stellt sich unabhängig vom Einschaltvorgang und vom Anfangszustand ein. Durch diese Eindeutigkeit des Endzustandes ist auch die sp. V. der Suspension eindeutig bestimmt. Abgesehen von kleinen Schwankungen, die jeder statistischen Betrachtungsweise eigen sind, ist sie eine eindeutige, zeitlich konstante Größe.

Bei molekularen und kolloidalen Lösungen sind die Einstellzeiten t' verschwindend klein. Der stationäre Zustand wird praktisch sofort erreicht, er ist auch während des Einschaltens in jedem Augenblick vorhanden. Bei größer werdenden Teilchen nimmt aber die Diffusionskonstante stark ab (mit der dritten Potenz der linearen Dimensionen) und man kommt bald in einen Bereich (bei ungefähr 10^{-4} cm), bei dem die Einstellzeit in der Größenordnung von Sekunden liegt. Durch empfindliche Meßmethoden, besonders durch Schwingungsversuche, müßte dieses Verhalten experimentell nachweisbar sein.

Bei noch größeren Teilchen (oberhalb 10^{-3} cm) wird der stationäre Zustand praktisch nicht mehr erreicht. Das ist der rein hydrodynamisch zu behandelnde Fall, den wir schon früher erörtert haben. Die sp. V. hängt wesentlich vom Anfangszustand ab und zeigt regelmäßige zeitliche Schwankungen. Die Amplitude der niedersten Schwingung, die, da sie am langsamsten verläuft, am ehesten zu beobachten wäre, wird wegen des zu vernachlässigenden Abklingens ziemlich konstant sein.

Durch diese Betrachtung werden die Suspensionen nach der Größe der suspendierten Teilchen in zwei sich wesentlich verschieden verhaltende

Gruppen eingeteilt. Das Übergangsgebiet liegt ungefähr bei einem Teilchenradius von 10^{-4} bis 10^{-3} cm. Im folgenden wollen wir uns nur mit den kleineren Teilchen beschäftigen.

c) *Stationäre Verteilung.* Nach den bisherigen Betrachtungen interessiert nur die stationäre Verteilung, die sich aus einer beliebigen Anfangsverteilung nach einer gewissen Zeit immer wieder gleich einstellt. Sie genügt der folgenden Diffusionsgleichung:

$$\Delta F - \sigma \left[\frac{1 + b \cos 2\varphi}{2} \cdot \frac{\partial F}{\partial \varphi} + \frac{b \sin \theta \cos \theta \sin 2\varphi}{2} \frac{\partial F}{\partial \theta} - \frac{3b \sin^2 \theta \sin 2\varphi}{2} \cdot F \right] = 0. \quad (19)$$

Die Lösung F^1) ist als Reihe in b

$$F = F_0 + b \cdot F_1 + b^2 F_2 + \dots = \sum_{j=0}^{\infty} b^j \cdot F_j \quad (21)$$

¹⁾ Den Weg zur Bestimmung der allgemeinen Lösung, die sich nicht geschlossen gewinnen läßt, findet man durch Betrachtung des viel übersichtlicheren ebenen Falles [Gleichung (12), $\lambda = 0$]. Seine Lösung, die für $b = 1$ von P. Boeder (ZS. f. Phys. **75**, 258, 1932) angegeben wurde,

$$F = \int_{\varphi}^{\pi+\varphi} \frac{\psi(\varphi_1, \sigma)}{\psi(\varphi, \sigma)} \cdot d\varphi_1 \bigg/ \int_0^{\pi} d\varphi \int_{\varphi}^{\pi+\varphi} \frac{\psi(\varphi_1, \sigma)}{\psi(\varphi, \sigma)} d\varphi_1, \quad \psi(\varphi, \sigma) = e^{\sigma \left(\frac{\varphi}{2} - b \frac{\sin 2\varphi}{4} \right)} \quad (20)$$

ist eine reguläre Funktion der Winkelvariablen φ und der beiden Parameter σ und b , solange durch diese keine singuläre Stelle bedingt wird. Für $b = \pm 1$ und $\sigma = \infty$ sieht man schon aus der Differentialgleichung, daß sich bei $\varphi = \pi/2$ bzw. $\varphi = 0$ ein besonderes Verhalten zeigen muß, was auch aus der physikalischen Problemstellung ohne weiteres hervorgeht. Unendlich dünne Stäbchen bzw. Scheibchen verhalten sich singulär: sie stellen sich alle mit der Figurenachse in bzw. quer zur Strömungsrichtung ein, wenn nur ein von Null verschiedenes q vorhanden ist. Die Differentialgleichung wird an dieser Stelle unbestimmt. Je nach dem Grenzübergang zu $\sigma = \infty$ und $\varphi = \pi/2$ ($b = +1$) bzw. $\varphi = 0$ ($b = -1$) bekommt man einen anderen Faktor vor dem Klammerausdruck in Gleichung (12).

Die Koeffizienten der Lösung F bekommt man aus der Entwicklung der Determinanten des Systems Gleichung (15). Für $\lambda = 0$, d. h. für die stationäre Lösung werden bei

$$\lambda = \pm 4n i, \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

einzelne Glieder der Determinante unendlich (singuläre Stellen der Lösung). Für b ergibt die Determinante im interessierenden Bereich ($|b| \leq 1$) keine neuen Einschränkungen. Die Lösung F ist darstellbar als Reihe nach σ mit einem

anzusetzen. Der Konvergenzradius ist 1. Die j -te Funktion genügt der unhomogenen Gleichung

$$\frac{1}{\sigma} \Delta F_j - \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial F_j}{\partial \varphi} = \frac{1}{2} \left[\cos 2\varphi \frac{\partial F_{j-1}}{\partial \varphi} + \sin \theta \cos \theta \sin 2\varphi \frac{\partial F_{j-1}}{\partial \theta} - 3 \sin^2 \theta \sin 2\varphi \cdot F_{j-1} \right]. \quad (22)$$

Die einzelnen F_j werden als Summe von Kugelflächenfunktionen angesetzt, weil dadurch die Periodizitätsbedingung automatisch erfüllt ist:

$$F_j = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} a_{n0,j} \cdot P_{2n} + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^n (a_{nm,j} \cos 2m\varphi + b_{nm,j} \sin 2m\varphi) P_{2n}^{2m}, \quad (23)$$

P_{2n} = Kugelfunktion der $2n$ -ten Ordnung,

$$P_{2n}^{2m} = \sin^{2m} \theta \cdot \frac{d^{2m} P_{2n}}{(d \cos \theta)^{2m}}.$$

Konvergenzradius 4, nicht aber als Reihe nach $1/\sigma$, da $\sigma = \infty$ als Häufungspunkt der singulären Stellen $\pm 4ni$ ($n = 1, 2, 3 \dots$) einen wesentlich singulären Punkt darstellt. Dadurch ist die Existenz einer regulären Lösung für reelles $\sigma = \infty$ nicht in Frage gestellt. Man kann sie auch aus der allgemeinen Lösung Gleichung (20) als

$$F_{\infty} = \frac{c}{1 + b \cos 2\varphi} \quad (20a)$$

sofort angeben.

Ausgehend von der Reihe nach σ , die für jedes $|b| \leq 1$ konvergiert, kann man durch analytische Fortsetzung die Funktion F für alle reellen Werte σ erhalten. Diese Fortsetzungen sind für $|b| \leq 1$ regulär. Dadurch ist wegen des stetigen Verhaltens der Lage der singulären Punkte beim Grenzübergang zu $\sigma = \infty$ höchstens an der Peripherie des Einheitskreises der komplexen b -Ebene eine Singularität zu erwarten. Also ist F für beliebige reelle, positive σ in eine konvergente Potenzreihe nach b mit dem Konvergenzradius 1 entwickelbar.

Überträgt man diese Ergebnisse auf den weniger durchsichtigen räumlichen Fall, so tritt an Stelle der Fourierschen Reihe für die reguläre Lösung eine gleichmäßig und absolut konvergente Reihenentwicklung nach Kugelflächenfunktionen. Aus der zugeordneten unendlichen Determinante [Gleichung (15)] ergeben sich Unendlichkeitsstellen der stationären Lösung bei

$$\sigma = \pm \frac{2n(2n+1)}{m} \quad n = 1, 2, 3 \dots, m \leq n.$$

Daraus bestimmt sich der Konvergenzradius für die Entwicklung nach σ [Gleichung (30b)] zu 6. Die Unmöglichkeit einer Entwicklung nach $1/\sigma$ ist evident. Die erstgenannte Reihe konvergiert für alle $|b| \leq 1$. Durch dieselbe Überlegung wie im ebenen Falle bekommt man das Ergebnis, daß F in eine Potenzreihe nach b für beliebiges σ entwickelbar ist.

Durch Vergleichen der Koeffizienten bei den einzelnen Kugelflächenfunktionen bekommt man folgende Rekursionsformeln:

$$\begin{aligned}
 & \frac{n(2n+1)}{\sigma} \cdot a_{n0,j} \\
 &= -\frac{1}{4} \left[-\frac{(2n-3)(2n-2)(2n-1)2n(2n+1)}{(4n-3)(4n-1)} \cdot b_{n-1,1,j-1} \right. \\
 & \quad + \frac{3(2n-1) \cdot 2n(2n+1)(2n+2)}{(4n-1)(4n+3)} \cdot b_{n,1,j-1} \\
 & \quad \left. + \frac{2n(2n+1)(2n+2)(2n+3)(2n+4)}{(4n+3)(4n+5)} \cdot b_{n+1,1,j-1} \right], \\
 & \frac{2n(2n+1)}{\sigma} a_{nm,j} + m \cdot b_{nm,j} \\
 &= -\frac{1}{4} \left[\frac{2n+1}{(4n-3)(4n-1)} \cdot b_{n-1,m-1,j-1} \right. \\
 & \quad - \frac{3}{(4n-1)(4n+3)} \cdot b_{n,m-1,j-1} - \frac{2n}{(4n+3)(4n+5)} \cdot b_{n+1,m-1,j-1} \\
 & \quad - \frac{(2n-2m-3)(2n-2m-2)(2n-2m-1)(2n-2m)(2n+1)}{(4n-3)(4n-1)} \\
 & \quad \cdot b_{n-1,m+1,j-1} \\
 & \quad + \frac{3(2n-2m-1)(2n-2m)(2n+2m+1)(2n+2m+2)}{(4n-1)(4n+3)} \cdot b_{n,m+1,j-1} \\
 & \quad + \frac{2n(2n+2m+1)(2n+2m+2)(2n+2m+3)(2n+2m+4)}{(4n+3)(4n+5)} \\
 & \quad \cdot b_{n+1,m+1,j-1} \left. \right], \\
 & -ma_{nm,j} + \frac{2n(2n+1)}{\sigma} \cdot b_{nm,j} \\
 &= +\frac{1}{4} \left[\frac{2n+1}{(4n-3)(4n-1)} a_{n-1,m-1,j-1} - \dots \right]. \tag{24}
 \end{aligned}$$

Aus der Normierung auf ein Teilchen, die sich unabhängig von b durchführen lassen muß, ergibt sich die Forderung, daß alle Koeffizienten $a_{00,j}$, die durch die Rekursionsformeln noch unbestimmt bleiben, gleich Null gesetzt werden müssen mit Ausnahme des ersten $a_{00,0}$, der als einzige noch verfügbare Integrationskonstante die Zahl der Teilchen mißt. Bei einem einzigen Teilchen ist er bestimmt zu $a_{00,0} = 1/2\pi$.

Ausgerechnet und auf ein Teilchen normiert, lautet die Lösung:

$$\begin{aligned}
 F = \frac{1}{4\pi} & \left\{ 1 + b \left(-\frac{1}{2} \cos 2\varphi + \frac{3}{\sigma} \sin 2\varphi \right) \cdot \frac{3 \sin^2 \theta}{1 + \frac{36}{\sigma^2}} \right. \\
 & + b^2 \left[-\frac{3}{14} (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{9}{560} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \right. \\
 & + \left. \left. \left(\left(1 - \frac{60}{\sigma^2} \right) \cos 4\varphi - \frac{16}{\sigma} \sin 4\varphi \right) \frac{15 \sin^4 \theta}{16 \left(1 + \frac{100}{\sigma^2} \right)} \right] \cdot \frac{1}{1 + \frac{36}{\sigma^2}} \right. \\
 & \left. + b^3 [\dots] + \dots \right\}. \quad (21 a)
 \end{aligned}$$

Für kleine σ geht sie über in

$$\begin{aligned}
 F_{\sigma=0} = \frac{1}{4\pi} & \left\{ 1 + \frac{\sigma b}{4} \cdot \sin 2\varphi \sin^2 \theta \right. \\
 & - \frac{\sigma^2 b}{8} \left[\frac{\cos 2\varphi \sin^2 \theta}{3} \right. \\
 & + \frac{b}{8} \left(\cos 4\varphi \sin^4 \theta - \sin^4 \theta + \frac{8}{15} \right) \left. \right] \\
 & + \frac{\sigma^3 b^2}{48} [\dots] + \dots \left. \right\}. \quad (21 b)
 \end{aligned}$$

Setzt man in dieser Reihe $b = 1$, so bekommt man die von P. Boeder (l. c.) angegebene Verteilungsfunktion für unendlich schlanke Stäbchen. Die Reihe konvergiert bis zu $\sigma = 6$ für jedes $|b| \leq 1$.

Für unendlich großes σ^1) ergibt sich die Reihe

$$F_{\infty} = \frac{1}{4\pi} \left\{ 1 - b \cdot \frac{3}{2} \cos 2\varphi \sin^2 \theta \right. \\ + b^2 \left[\frac{3}{80} (15 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 7) + \frac{15}{16} \cos 4\varphi \sin^4 \theta \right] \\ - b^3 \left[\frac{\cos 2\varphi \sin^2 \theta}{320} (105 \cos^4 \theta - 450 \cos^2 \theta + 201) \right. \\ \left. \left. + \frac{35}{64} \cos 6\varphi \sin^6 \theta \right] + \dots \right\}^2. \quad (21 c)$$

¹⁾ Das σ bleibt auf jeden Fall endlich, weil wegen der endlichen Einstellzeit der stationären Verteilung $D \neq 0$ und wegen der Trägheitskräfte $q \neq \infty$ sein muß.

²⁾ Eine andere Darstellung erhält man durch Betrachten der zugehörigen Differentialgleichung [Gleichung (19), $\sigma = \infty$]:

$$(1 + b \cos 2\varphi) \cdot \frac{\partial F}{\partial \varphi} + b \sin \theta \cos \theta \sin 2\varphi \cdot \frac{\partial F}{\partial \theta} - 3b \sin^2 \theta \sin 2\varphi \cdot F = 0. \quad (19 a)$$

Verlangt man eine nicht singuläre und periodische Lösung, die im Falle von Kugeln ($b = 0$) in die isotrope Verteilung übergeht, so wird man eindeutig auf die folgende Funktion geführt (auf ein Teilchen normiert):

$$F = \frac{1}{4\pi} \frac{\sqrt{1-b^2}}{(1 + b \cos 2\varphi \sin^2 \theta)^{3/2}}. \quad (25)$$

Zu dieser Grundfunktion kann man aber noch weitere nichtsinguläre Zusatzglieder nehmen, wobei durch Multiplikation mit einer beliebigen Potenz von b dafür Sorge getragen wird, daß der Grenzübergang zu kugelförmigen Teilchen auf eine isotrope Verteilung führt. Diese Zusatzglieder, deren allgemeine Form durch

$$b^m \cdot \frac{\cos^n \theta}{(1 + b \cos 2\varphi \sin^2 \theta)^{\frac{3+n}{2}}} \quad (25 a)$$

($m, n =$ beliebige ganze, positive Zahlen)

gegeben ist, können mit willkürlichen Konstanten multipliziert zur Grundlösung addiert werden.

Durch Reihenentwicklung der Grundlösung Gleichung (25) und der Zusatzglieder Gleichung (25a) und durch Vergleichen der Koeffizienten bekommt man in diesem Grenzfall folgende Darstellung:

$$F_{\infty} = \frac{1}{4\pi} \frac{\sqrt{1-b^2}}{(1 + b \cos 2\varphi \sin^2 \theta)^{3/2}} \left[1 - \frac{b^2}{40} \left(\frac{15 \cos^4 \theta}{(1 + b \cos 2\varphi \sin^2 \theta)^2} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{30 \cos^2 \theta}{(1 + b \cos 2\varphi \sin^2 \theta)} + 7 \right) + \dots \right]. \quad (21 d)$$

Während die Reihe Gleichung (21a) für kleines σ bei jedem beliebigen $|b| \leq 1$ zur praktischen Auswertung genügend rasch konvergiert, wird ihr Verhalten im anderen Grenzfall immer ungünstiger, und zwar desto mehr, je näher b an die Intervallgrenzen ± 1 herankommt. Das kann nicht verwundern, denn es ist die erwähnte Stelle ein singulärer Punkt der Lösung für $\sigma = \infty$. Für das Auswerten bei der Berechnung des ν macht sich dieses Verhalten in der steigenden Ungenauigkeit der angegebenen Werte bei großem Achsenverhältnis bemerkbar.

III. Berechnung der spezifischen Viskosität.

1. *Allgemeine Betrachtung.* Zur Bestimmung des ν aus der bekannten Verteilungsfunktion braucht man nur die Mittelwerte der in der Gleichung (10) vorkommenden Größen:

$$\left. \begin{aligned} \sin^4 \theta \cdot \sin^2 2\varphi &= \frac{4}{15} P_0 - \frac{8}{21} P_2 + \frac{4}{35} P_4 - \frac{\cos 4\varphi}{210} \cdot P_4, \\ \cos^2 \theta &= \frac{1}{3} P_0 + \frac{2}{3} P_2 \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

zu berechnen. Wegen des Orthogonalitätscharakters der Kugelflächenfunktionen sind bei der Mittelwertbildung in der Verteilungsfunktion nur die Glieder a_{00} , a_{10} , a_{20} und a_{22} zu berücksichtigen, alle übrigen heben sich weg. Man bekommt so die gewünschten Größen

$$\left. \begin{aligned} \overline{\sin^4 \theta \cdot \sin^2 2\varphi} &= \frac{4}{15} \left[1 + \sum_{j=1}^{\infty} b^j \left(-\frac{1}{7} a_{10,j} + \frac{1}{42} a_{20,j} + 40 a_{22,j} \right) \right], \\ \overline{\cos^2 \theta} &= \frac{5}{15} \left[1 + \sum_{j=1}^{\infty} b^j \cdot \frac{1}{5} a_{10,j} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (26a)$$

Die sich ergebenden Werte von ν sind in der Fig. 6 als Funktion von σ und p aufgetragen. Für die Genauigkeit der angegebenen Werte bei großem p ($|b| \approx 1$) und σ gilt das oben Gesagte über die langsame Konvergenz der Reihe Gleichung (21a). Immerhin könnte man die ungünstigsten Werte als auf 10% genau ansehen.

In der Mitteilung in den Naturwissenschaften (A. Peterlin, Naturwiss. **26**, 168, 1938) ist der Ausdruck Gleichung (25) als die vollständige Lösung angegeben worden, weil bei der direkten Berechnung aus der Differentialgleichung (19a) die Hinzunahme der Zusatzglieder nicht unbedingt notwendig erschien. Erst die später gefundene Reihe [Gleichung (21a)] ergab die gesamte Lösung (21d).

Die Verhältniszahl ν und somit die sp. V. einer verdünnten Lösung von Rotationsellipsoiden ist außer durch die Form (p = Achsenverhältnis) der suspendierten Teilchen noch wesentlich durch die Größe σ bestimmt. Man kann aus der Figur entnehmen, daß man durch passende Wahl von σ

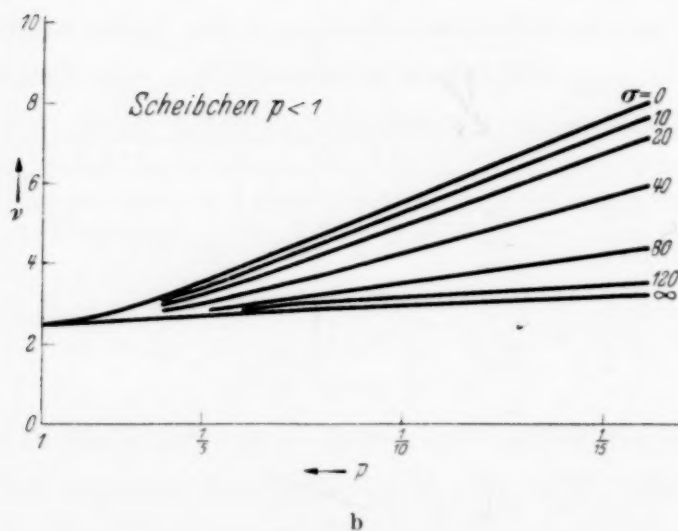
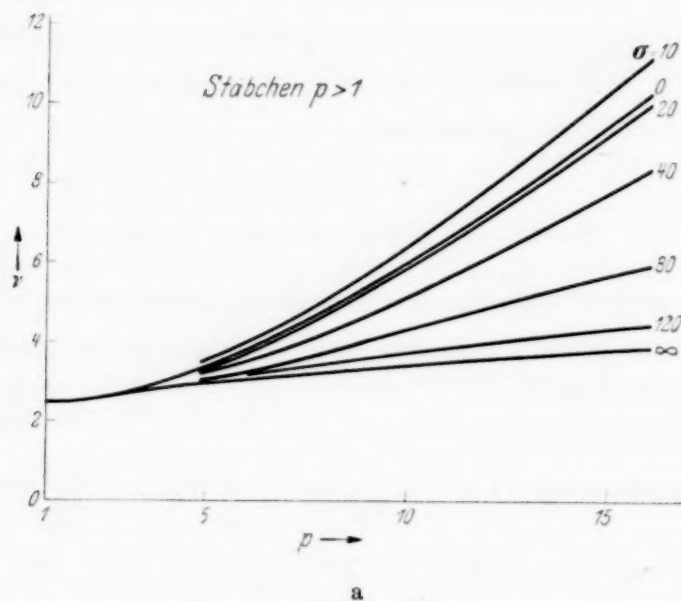


Fig. 6. $\nu = \nu_0(p)$,

- a) für gestreckte Rotationsellipsoide $p > 1$,
 b) für abgeplattete Rotationsellipsoide $p < 1$.

für verschiedene $p = a_1/a_2$ dieselben ν -Werte bekommen kann. Vergleichende Aussagen können also nur bei gleichem σ gemacht werden. Da sind insbesondere die beiden Grenzfälle $\sigma = 0$ und $\sigma = \infty$ mit den zugehörigen ν_0 und ν_∞ , die durch ihre Grenzeigenschaften ausgezeichnet sind.

Für den wichtigeren Fall $\sigma = 0$ (totale Brownsche Bewegung) bekommt man für Stäbchen die asymptotische Darstellung

$$\nu \approx 1,6 + \frac{p^2 - \frac{5}{2}}{15(-\frac{3}{2} + \log 2p)} \quad p \gg 1, \quad (27a)$$

und für Scheibchen entsprechend

$$\nu \approx \frac{4}{9} + \frac{4}{3\pi p} \quad \frac{1}{p} \gg 1.$$

Die Formel Gleichung (27a) wurde im wesentlichen schon von Eisenschitz¹⁾ und Burgers (l. c.) angegeben.

Im anderen Grenzfalle $\sigma = \infty$ kann man wegen der schon erwähnten Konvergenzschwierigkeiten vorläufig keine entsprechende Näherungsformel angeben.

2. *Strukturviskosität.* Hält man nun p fest und verändert σ , so bekommt man bei ein und derselben Teilchenart die Abhängigkeit der sp. V. von der Schubspannung $q \cdot \eta$ bzw. bei festem Lösungsmittel vom Geschwindigkeitsgefälle q .

Diese Abhängigkeit bezeichnet man als *Strukturviskosität*. In unserem Falle ist sie nur durch die mit wechselndem Gefälle sich ändernde Teilchenorientierung bedingt. Für die Achsenverhältnisse $p = 8$ und $1/8$ ist die Abhängigkeit der Größe ν von σ in Fig. 7 aufgetragen. Bei Stäbchen wächst zunächst die Viskosität vom Anfangswerte ν_0 zu einem Maximum $\bar{\nu}$, um erst dann monoton auf den Grenzwert ν_∞ abzufallen. Die Scheibchen zeigen nur ein Absinken der Größe ν von ν_0 zu ν_∞ ohne Maxima und Minima. Das verschiedene Verhalten ist anschaulich leicht zu verstehen. Bei Einsetzen per Strömungsorientierung werden die Teilchen in der Richtung $\varphi = 45^\circ$ (bei Scheibchen 135°) in der Strömungsebene gehäuft, was man bei der Strömungsdoppelbrechung direkt sehen kann. Das ist für Stäbchen zugleich die Richtung des größten Beitrages zu ν , während bei Scheibchen dieses Maximum in der Polgend ($\theta = 0^\circ$) liegt, die von den Teilchen bei der Orientierung nicht bevorzugt wird. Mit von Null an wachsendem σ muß also ν bei Stäbchen zunächst ansteigen, bis es einen gewissen Höchstwert $\bar{\nu}$ erreicht hat. Danach nähert man sich der Verteilung bei $\sigma = \infty$, bei der die Lagen der maximalen dissipierten Leistung nicht mehr am stärksten

¹⁾ R. Eisenschitz, ZS. f. phys. Chem. (A) **163**, 133, 1933.

vertreten sind. Bei den Scheibchen bewirkt aber die Verarmung der Polgend an Teilchen ein ununterbrochenes Absinken der sp. V.

Hat man die Möglichkeit, die ganze Strukturviskositätskurve zu messen, so kann man aus dem gefundenen Quotienten ν_0/ν_∞ (Fig. 8) das Achsenverhältnis bestimmen. Die Unterscheidung zwischen Stäbchen und

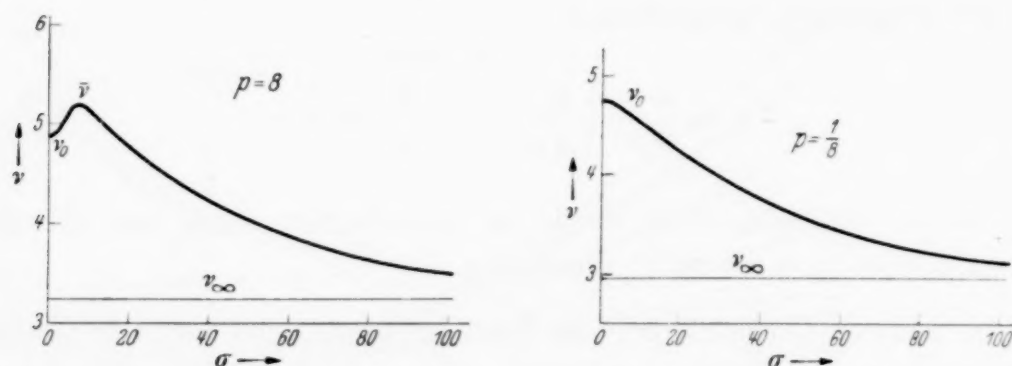


Fig. 7. Verlauf der Strukturviskosität $\nu = \nu_p(\sigma)$

a) für gestreckte Rotationsellipsoide $p = 8$, b) für abgeplattete Rotationsellipsoide $p = 1/8$.

Scheibchen ist an Hand des Verlaufes der Str. V. leicht zu treffen. Bei Stäbchen hat man dazu noch die Möglichkeit, auch aus dem Verhältnis $\bar{\nu}/\nu_0$ das p zu gewinnen, was aber wegen des zu flachen Anstieges dieses Quotienten

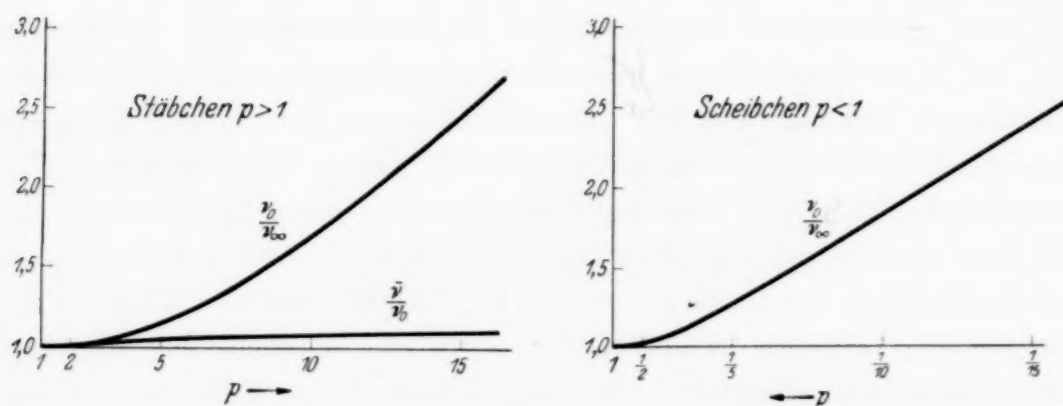


Fig. 8.

a) ν_0/ν_∞ und $\bar{\nu}/\nu_0$ für gestreckte Teilchen $p > 1$, b) ν_0/ν_∞ für abgeplattete Teilchen $p < 1$.

mit p zu ziemlich ungenauen Ergebnissen führen muß. Die absolute Größe der Teilchen, die als einheitlich vorausgesetzt werden, die also keine Streuung der Größe oder des Achsenverhältnisses zeigen sollen, ist belanglos für das allgemeine Aussehen der Str. V., das allein durch das Achsenverhältnis bestimmt wird. Nur der Maßstab des q , auf das die Kurve $\nu_p(\sigma)$ bezogen werden kann, ändert sich mit der absoluten Größe der Teilchen, weil D bei festem p dem Volumen umgekehrt proportional ist. Während also für

große Teilchen (kleines D) schon mit kleinem q ein weiter Bereich von σ bestrichen wird, dem dann beträchtliche Änderungen von ν entsprechen, muß man mit q bei kleinen Partikelchen mit großem D weit höher gehen, um überhaupt eine Verschiedenheit des ν zu bemerken. Man sieht also, daß eben das verschiedene Einsetzen der Strukturviskosität ein Maß für die absolute Größe der Teilchen und der allgemeine Charakter des Viskositätsverlaufs, insbesondere der Quotient ν_0/ν_∞ bzw. $\bar{\nu}/\nu_0$ ein Maß für die Form derselben darstellt. Aus einer gemessenen Strukturviskositätskurve kann man also bei einheitlichen Teilchen im Prinzip sowohl die Form wie die absolute Größe bestimmen.

3. *Einteilung der Teilchen.* Für die praktische Anwendung ist von ganz besonderer Wichtigkeit der Parameter $\sigma = q/D$. Den Zähler q kann man für Meßzwecke ungefähr in den Grenzen von 10 bis 10^5 s^{-1} variieren. Prinzipiell könnte man q noch beliebig weiter steigern. Dem wird aber eine Grenze durch die Voraussetzungen bei der Ableitung der Jefferyschen Gleichungen gestellt. Als Maß für die Zulässigkeit der Stokesschen Näherungsgleichungen gilt eine passend gebildete Reynoldssche Zahl. Für die Rotationsbewegung der Ellipsoide, die hier allein in Betracht kommt, wäre sie als

$$R = \frac{v \cdot l \cdot \varrho}{\eta_0} = \frac{\omega \cdot l^2 \cdot \varrho}{\eta_0}, \quad (28)$$

v = die maximale auftretende Geschwindigkeit bei der Rotation des Ellipsoids,

l = die große halbe Achse des Teilchens (a_1 bei Stäbchen, a_2 bei Scheibchen),

ω = maximale Winkelgeschwindigkeit des Teilchens,

ϱ = Dichte der Flüssigkeit = Dichte des Teilchens,

anzusetzen. In Analogie zu den Bedingungen bei der Translationsbewegung einer Kugel durch eine zähe Flüssigkeit kann man das Bestehen folgender Ungleichung

$$R = \frac{q(1 + |b|) \cdot l^2 \cdot \varrho}{2\eta_0} \ll 1, \quad (28a)$$

als Bedingung für die zulässige Vernachlässigung der Trägheitskräfte bei den Ellipsoidsuspensionen betrachten. Durch diese Forderung ist bei gegebenem Achsenverhältnis und Teilchengröße ein Wert q_{krit} bestimmt, über den man nicht hinausgehen darf. Für $R = 0,01$, $\eta_0 = 0,01$ Poise und $\varrho = 1$

sind die Werte von q_{krit} in Abhängigkeit vom Teilchenvolumen und Achsenverhältnis in Fig. 9¹⁾ aufgetragen. Es gilt

$$q_{\text{krit}} = \left. \begin{aligned} & \frac{10^{-4}}{a_2^2} \cdot \frac{p^2 + 1}{p^4} \cdot s^{-1} & p > 1, \\ & = \frac{10^{-4}}{a_2^2} \cdot (p^2 + 1) \cdot s^{-1} & p < 1. \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Bei Teilchen mit $r = 0,005 \text{ cm}$ unterschreitet q_{krit} die experimentell gerade noch tragbare untere Grenze $q = 10 \text{ s}^{-1}$. Für größere Teilchen werden also Viskositätsmessungen fast unmöglich, da die Voraussetzungen

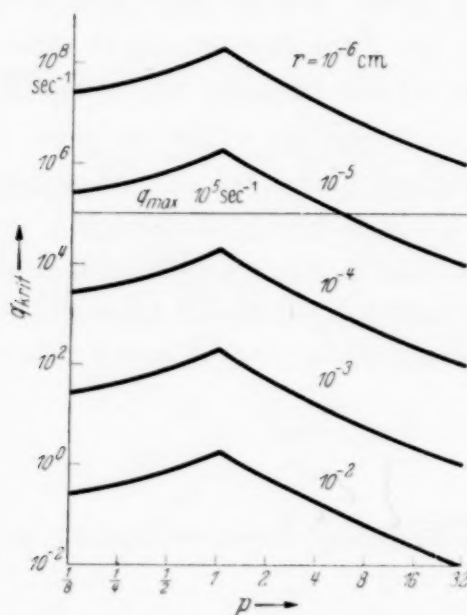


Fig. 9. q_{krit} in Abhängigkeit vom mittleren Radius r und dem Achsenverhältnis p ($\eta_0 = 1 \text{ cPoise}$, $\varrho = 1 \text{ g/cm}^3$)²⁾.

der laminaren Strömung nicht mehr erfüllt werden können³⁾. Bei kleineren Teilchenabmessungen ist die Einschränkung für q durch das q_{krit} immer weniger fühlbar, da es bald oberhalb des experimentell herstellbaren Geschwindigkeitsgefälles zu liegen kommt.

¹⁾ Die in der Figur bei $p = 1$ (Kugel) zu sehende Spitze kommt nur von der Wahl zweier verschiedener Achsen für die Abschätzung bei Stäbchen und bei Scheibchen und hat keinen tieferen physikalischen Sinn.

²⁾ Für ein anderes $\bar{\eta}_0$ (in cPoise) und $\bar{\varrho}$ (in g/cm^3) wird

$$\log \bar{q}_{\text{krit}} = \log q_{\text{krit}} + \log \bar{\eta}_0 - \log \bar{\varrho}.$$

$$\log \bar{\varrho}_{\text{krit}} = \log \sigma_{\text{krit}} + 2 \cdot \log \bar{\eta}_0 - \log \bar{\varrho}.$$

³⁾ Durch Wahl eines größeren η_0 kann man diese Grenze nach größeren Teilchen hin verschieben.

Unvergleichlich größer ist aber der Bereich für D (Fig. 4) von 10^9 s^{-1} bei Molekülen bis hinab zu fast beliebig kleinen Werten bei makroskopischen Teilchen. Der Wert von σ und dadurch das Verhalten des zugehörigen ν ist im wesentlichen durch die Abmessungen der Teilchen festgelegt.

Die Grenzen für den Fall totaler Br. B. ($\sigma = 0$) ergeben sich aus der endlichen Meßgenauigkeit folgendermaßen. Die genauesten Viskositätsmessungen¹⁾ gestatten noch eine Änderung der Zähigkeit um 0,03% sicher festzustellen. Andererseits weiß man aus Experimenten, daß das lineare Konzentrationsgesetz [Gleichung (1a)] ungefähr bis zur sp. V. von 6% gilt. Daraus ergibt sich, daß im günstigsten Falle noch eine Änderung von ν_0 um 0,5% gemessen werden kann. Um dieselbe hervorzurufen, muß σ bei mittlerem Achsenverhältnis $p = 8$ bis auf den Wert $\sigma = 1$ anwachsen. Das ist somit auch die Grenze, bis zu der der Fall totaler Br. B. verwirklicht ist. Bei Molekülen ist es zwar prinzipiell möglich, diese Grenze zu erreichen und zu überschreiten (Fig. 10), praktisch ist das aber nicht durchführbar, da man mit q unter Einhaltung der angeführten Meßgenauigkeit nicht über den Wert 10^5 s^{-1} kommen kann. In Fig. 10 ist der zu $q = 10^5 \text{ s}^{-1}$ gehörende Wert $\sigma_{\max} = 1$ in Abhängigkeit von Teilchenform und Größe eingetragen. Diese Kurve trennt die Teilchen in zwei Gebiete. Nach der Seite der kleineren Abmessungen hin ($r \leq 10^{-6} \text{ cm}$) ist praktisch nur der Fall totaler Br. B. mit ν_0 verwirklicht, auf der anderen Seite ist aber schon eine Strukturviskosität zu beobachten. Die Kurve $\sigma_{\max} = 100$ zeigt die Teilchen an ($r \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$), bei denen schon der gesamte Verlauf des ν zu beobachten ist. Bei größeren Teilchen wird die Str. V.-Kurve der Messung immer leichter zugänglich, es stellt sich nur bald eine neue Schwierigkeit ein, nämlich die rasch wachsende Einstellzeit der stationären Verteilung. Man

Tabelle 1.

		r in cm	σ	Einstellzeit t'	ν
I. Totale Br. B.	Moleküle Kolloide	$< 10^{-6}$	< 1	0 s	ν_0
II. Strukturviskosität	gröbere Kolloide	$10^{-6} \div 4 \cdot 10^{-6}$	$0 \div \infty$	$0 \div 100 \text{ s}$	$\nu = f(q)$
III. Reine Hydrodynamik	Teilchen der bisherigen Modellversuche	$> 4 \cdot 10^{-4}$	$\approx \infty$	$> 100 \text{ s}$	$\nu_{\min} < \nu < \nu_{\max}$ zeitliches Pendeln

¹⁾ K. H. Meyer u. A. v. d. Wyk, l. c.

gelangt so in das Gebiet der rein hydrodynamischen Betrachtungsweise. Läßt man noch eine Einstellzeit t' von 100 s zu, so ergibt sich als Grenze zwischen diesen beiden Gebieten der mittlere Radius $r \approx 4 \cdot 10^{-4}$ cm. Man ist so zur vorstehenden Einteilung gekommen (Tabelle 1).

Alle weiteren Einzelheiten über die Grenzen der Gebiete sind aus der Fig. 10 zu entnehmen. Zu beachten ist noch, daß alle Werte mit $\eta_0 = 1$ cPoise

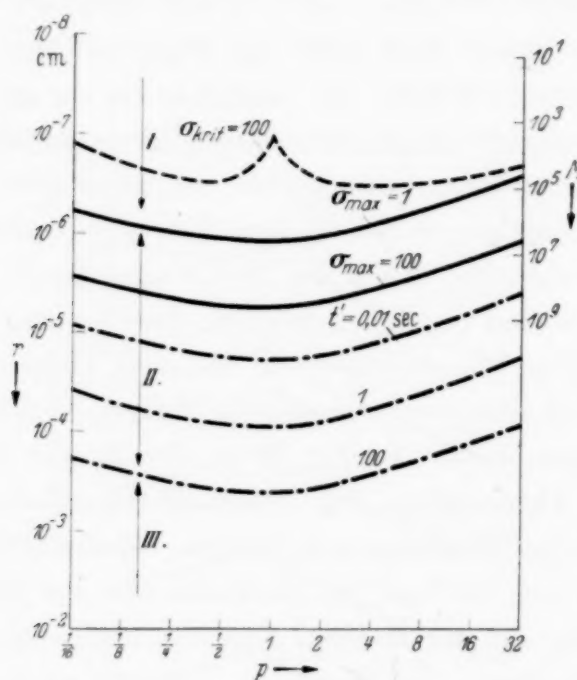


Fig. 10. Verteilung der Teilchen ($\eta_0 = 1$ cPoise, $\varrho = 1$ g/cm³)¹⁾ auf die drei Gebiete:

- I. Totale Brownsche Bewegung,
- II. Strukturviskosität,
- III. Reine Hydrodynamik.

$$\sigma_{\max} = 10^5 \text{ s}^{-1}/D, \sigma_{\text{krit}} = q_{\text{krit}}/D,$$

$$t' = 1/6 D = \text{Einstellzeit der stationären Verteilung,}$$

$$M = V \cdot L/q = \text{Molekulargewicht.}$$

und $\varrho = 1$ g/cm³ erhalten wurden. Für andere $\bar{\eta}_0$ und $\bar{\varrho}$ sind die Ergebnisse abzuändern, wie es bei der Figur angegeben ist.

4. Schlußfolgerungen. Auf die praktische Anwendung der gewonnenen Ergebnisse, den Vergleich mit den bisherigen Messungen und die Möglichkeiten einer experimentellen Prüfung der entwickelten Theorie soll an anderer Stelle (Kolloid-ZS., im Druck) ausführlich eingegangen werden. Hier soll nur ein kurzer Überblick gegeben werden.

¹⁾ Für ein anderes $\bar{\eta}_0$ und $\bar{\varrho}$ sind die Kurven für σ_{\max} und t' um $\log^{10} \bar{\eta}_0$, für σ_{krit} um $2 \cdot \log^{10} \bar{\eta}_0 - \log^{10} \bar{\varrho}$ nach oben zu verschieben.

Molekulare Lösungen fallen in das Gebiet I, es handelt sich immer um ν_0 . Es ist aber fraglich, inwiefern die Voraussetzungen der Theorie (Lösungsmittel als Kontinuum, Starrheit und Ellipsoidform der Teilchen) erfüllt sind. Größere Moleküle, für die die hydrodynamische Betrachtungsweise noch am ehesten zulässig wäre, sind nur in den seltensten Fällen starr. Auch die Wechselwirkung der gelösten Teilchen mit dem Lösungsmittel (Solvatation, Assoziationsabnahme usw.) ist von der hier entwickelten Theorie unberücksichtigt geblieben.

Fast dieselben Schwierigkeiten treten bei den *kolloidalen* Lösungen auf. Die Voraussetzungen der Hydrodynamik wären hier ziemlich weitgehend erfüllt, als neue Komplikation tritt aber die Polydispersität der realen Kolloide hinzu, die alle Effekte verwischt (Auseinanderziehen der Str. V.-Kurve, verschiedene Mittelwertbildung bei ν_0 , $\bar{\nu}$, ν_∞). Ein Vergleich der Theorie mit der Erfahrung ist ferner nur im linearen Konzentrationsgebiet möglich. Da die Messungen der Str. V. ausschließlich bei höheren Konzentrationen gemacht wurden, muß man auf unendliche Verdünnung extrapolieren, was nur bei ν_0 und ν_∞ einwandfrei durchzuführen ist. Trotzdem wäre man geneigt zu sagen, daß das Fehlen des Maximums in der gemessenen $\nu(\sigma)$ -Kurve bei stäbchenförmigen Teilchen in erster Linie auf die Deformation der Teilchen zurückzuführen ist. — Erhalten bleiben aber für beliebige Materialeigenschaften der Teilchen die Aussagen über das Einsetzen der Str. V. als Maß für die absolute Größe der Teilchen und über das Verhältnis ν_0/ν_∞ als Maß für die Gestalt derselben.

Für die *Modellversuche* ist die Einteilung der Teilchen (Tabelle 1) von ganz besonderer Wichtigkeit. Die bisherigen Arbeiten¹⁾ sind wegen der zu großen verwendeten Teilchen für die Kolloidchemie ohne praktischen Wert. Es ist unumgänglich, für jedes Gebiet entsprechende Teilchen auszusuchen, denn durch Abänderung der Strömungsverhältnisse allein kann man keine genügende Variation von $\sigma = q/D$ erreichen.

IV. Zusammenfassung.

Auf Grund der von Jeffery gewonnenen Lösungen für die trägheitslose Bewegung eines starren Rotationsellipsoids in einer strömenden Flüssigkeit wurde die spezifische Viskosität für eine verdünnte Suspension starrer, ellipsoidförmiger Teilchen berechnet. Dabei erwies es sich als notwendig, die

¹⁾ G. I. Taylor, Proc. Roy. Soc. London (A) **103**, 58, 1923; F. Eirich, M. Bunzl u. H. Margaretha, l. c.

Verteilungsfunktion der Teilchenorientierungen in der Strömung zu bestimmen. Unter Berücksichtigung der Brownschen Rotationsbewegung konnten die Teilchen in drei Gebiete eingeteilt werden, in denen das Verhalten der sp.V. wesentlich verschieden ist.

Bei großen Teilchen spielt die Br. B. keine Rolle. Die räumliche Verteilung der Teilchenachsen ist rein hydrodynamisch bedingt. Es ergibt sich ein Pendeln der sp. V. mit der Periode $\tau_0 = 2\pi/q \sqrt{1 - b^2}$ unabhängig von der absoluten Größe der Teilchen. Andererseits ist der Mittelwert von v vom Gefälle q unabhängig.

Bei kleinen Teilchen überwiegt die Br. B. derart, daß man die Beeinflussung durch die Strömung vernachlässigen darf. Die Größe v ist zeitlich konstant und eine Funktion des Achsenverhältnisses allein.

Im Zwischengebiet stellt sich eine stationäre Verteilung ein, die sowohl von p und von $\sigma = q/D$ abhängig ist. Die Einstellzeit $t' = 1/6 D$ ist maßgebend für die Abgrenzung nach den größeren Teilchen hin, während nach unten die Grenze durch das experimentell herstellbare q gegeben ist. Die sp. V. ist vom Gefälle q abhängig, was man als Strukturviskosität bezeichnen kann. Diese ist um so ausgeprägter, je größer das Achsenverhältnis ist, und setzt um so früher ein, je größer die Teilchen sind. Der Verlauf der Str. V. ist folgender: Bei Stäbchen wächst zunächst v von v_0 zu \bar{v} und fällt nach v_∞ ab, bei Scheibchen sinkt es monoton von v_0 zu v_∞ . Aus dem Verhältnis v_0/v_∞ oder \bar{v}/v_0 kann man das Achsenverhältnis, aus den zugehörigen q -Werten nachher die absolute Größe der Teilchen bestimmen.

Wegen der Nichtstarrheit der Teilchen, der Polydispersität und der Konzentrationseffekte bei den realen Kolloiden ist der Vergleich der Theorie mit der Erfahrung erschwert. Es können nur qualitative Schlüsse gezogen werden.

Für die experimentelle Prüfung der Theorie im rein hydrodynamischen Gebiet sind Modellversuche mit ziemlich großen Teilchen ($r \approx 10^{-3}$ cm) geeignet. An die Form und Starrheit sind dabei sehr strenge Anforderungen zu stellen. Als Versuchsanordnung kommt nur die Couettesche in Betracht. — Im Gebiete totaler Brownscher Bewegung könnte man durch Versuche mit starren Molekülen die Gültigkeitsgrenze der hydrodynamischen Betrachtungsweise bestimmen und den Einfluß der Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen verfolgen. — Im Zwischengebiet kämen noch am ehesten Metallsole in Betracht, deren Teilchen die Voraussetzungen der Starrheit weitgehend erfüllen. Ein großer Bereich für das Achsenverhältnis

und die absolute Größe der Teilchen wäre erwünscht, um sichere Schlüsse ziehen zu können, obwohl eigentlich schon bei einer einzigen Teilchenart das ganze Verhalten wenigstens prinzipiell nachweisbar sein müßte.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, sein förderndes Interesse und das liebenswürdige Eingehen in alle zu behandelnden Fragen danke ich Herrn Prof. Dr. H. A. Stuart auch an dieser Stelle auf das herzlichste. Ferner gilt mein Dank Herrn Doz. Dr. M. Kohler für viele anregende Diskussionen, die mir über manche Schwierigkeit hinweggeholfen haben.

Berlin, I. Physikalisches Institut der Universität, Abt. Stuart,
August 1938.

Bemerkungen über elektrostatische Maschinen.

Von **W. Kossel** in Danzig.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 20. September 1938.)

Einleitung. 1. Systematik: Hauptfeld- und Nebefeld-Maschinen. 2. Stromstärke. 3. Raumbedarf. 4. Die Gefahr von Störungen der glatten Oberfläche des Hochspannungskörpers.

Die Betrachtung der Eigenschaften elektrostatischer Maschinen ist als altmodisch lange vernachlässigt worden. Man könnte z. B. mit Recht erwarten, Angaben über den Zusammenhang von Strom, Spannung, Leistung einer Influenzmaschine mit Umlaufzahl und Außenwiderstand schon in den Lehrbüchern zu finden, von denen ja manche auf die verwickelten Wechselwirkungen der bewegten Teile während des Erregungsvorganges näher eingehen — man findet aber nirgends zusammenhängende Messungen darüber. Auch sonst zeigen sich leicht Fragen, die praktisch interessieren und mit einfachen Mitteln zu beantworten sind. Wir berichten hier über einige Überlegungen und Beobachtungen solcher Art, die sich insbesondere während des Baues einiger Maschinen des van de Graaff-Typus ergaben, die von vornherein für reine Selbsterregung eingerichtet wurden. Die Versuchsdaten verdanke ich den Herren H. Conradt, H. Cuno, G. Hass, W. Heise, U. Neubert, G. Scheibe, die sie in den Jahren 1933 bis 1938 in Übungs- oder Diplomarbeiten erhielten. Über die Maschinen selbst hat bereits U. Neubert¹⁾ berichtet.

1. Systematik. Hauptfeld- und Nebefeldmaschinen.

Der Kern der Vorgänge in einer elektrostatischen Maschine ist die mechanische Überführung von Elektrizitätsmengen auf aufzuladende Körper (Fig. 1 a). Die Abstoßung, die diese „Konduktoren“ auf die neu herankommenden Mengen gleichen Vorzeichens ausüben, ergibt die vom Grundvorgang selbst geforderte Leistung. Wir bezeichnen weiterhin dies Feld der Konduktoren als das „Hauptfeld“ der Maschine.

Die verschiedenen Maschinentypen unterscheiden sich nun darin, wie der bewegliche Ladungsträger seine Ladungen bekommt.

a) *Hauptfeldmaschinen.* In den altgewohnten, auf Toepler und Holtz (1865, 1867) zurückgehenden Maschinen erhält er sie einfach durch das Hauptfeld selbst: Es drückt (Fig. 1 b) durch den das Hauptfeld überquerenden

¹⁾ U. Neubert, ZS. f. Phys. **110**, 334, 1938.

„Ausgleicher“ die mit den beiden Konduktoren gleichnamigen Elektrizitäten zur anderen Seite hinüber, so daß der Träger die Nähe des Konduktors mit entgegengesetztem Vorzeichen geladen verläßt. Diese Menge liefert er drüben zur Erhöhung der Ladung des anderen Konduktors ab.

Die Unterschiede zwischen den einzelnen vielfach verwickelten Ausführungsformen sind diesem Grundvorgang gegenüber unwesentlich. Auch

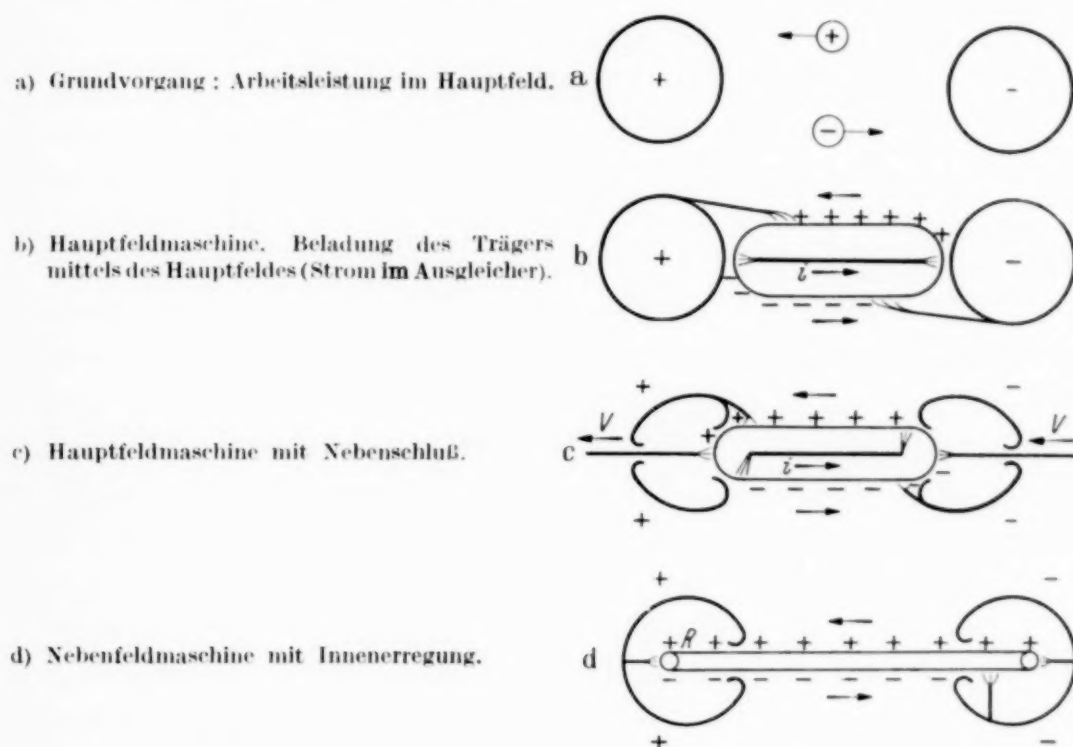


Fig. 1.

das zweite Holtzsche Prinzip (1867), bei dem Träger und Konduktoren zu zwei einander entgegenlaufenden Scheiben umgewandelt sind, benutzt ihn. Das kennzeichnende Organ für die Anwendung des Hauptfeldes zur Aufladung des bewegten Ladungsträgers ist der *Ausgleicher*.

Für den praktischen Gebrauch bringt dies Aufladep Prinzip die Gefahr mit sich, daß der Erregungsvorgang vom Verbraucherkreis her beeinflußt wird. Schließt man, was das einfachste ist, die Verbraucherleitung unmittelbar an die Konduktoren an, so werden diese, wenn man etwa auf geringen Widerstand arbeitet, praktisch kurzgeschlossen, das Hauptfeld bricht zusammen. Damit aber verschwindet hier zugleich die durch das Hauptfeld selbst besorgte Beladung des bewegten Trägers, im reinen Fall sollte die Stromstärke bei Kurzschluß verschwinden. In den praktisch ausgeführten Influenzmaschinen liegt die Verbraucherleitung deshalb vielfach in einem — natürlich durch Spitzenkämme vermittelten — Neben-

schluß zu der Nachlieferung an die Konduktoren (Fig. 1 c). Sie kann ferner mit einem Ausgleicher identisch sein (Holtz II, sog. „Whimshurst“-Typ), womit wieder eine Abhängigkeit des Erregungsvorgangs von den Verhältnissen im Verbraucherkreis gegeben ist. Am bekanntesten ist diese Abhängigkeit als Einfluß der an der Funkenstrecke eingestellten Schlagweite

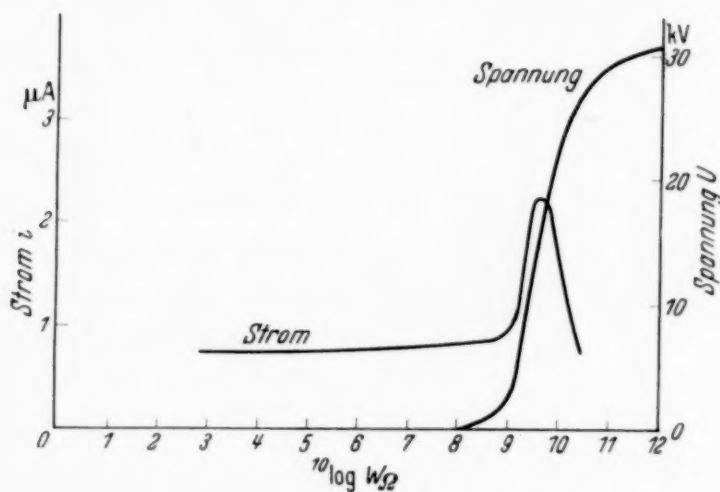


Fig. 2 a.

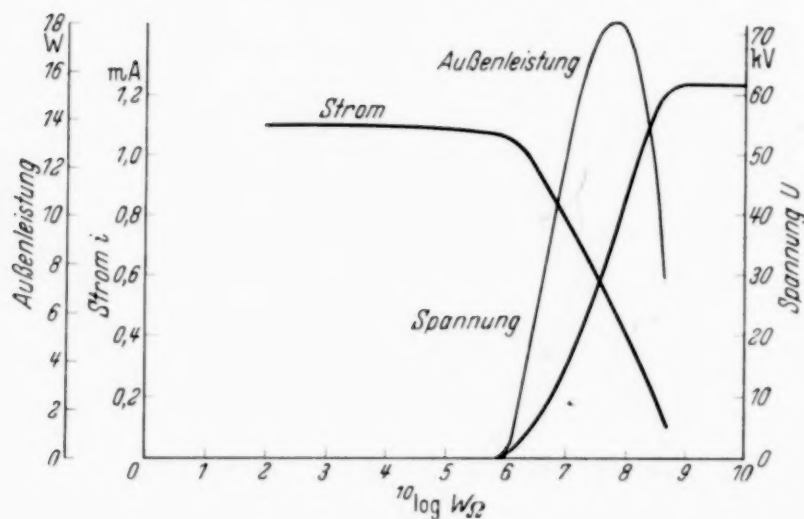


Fig. 2 b.

Fig. 2. Influenzmaschinen mit (a) und ohne (b) Rückwirkung aus dem Verbraucherkreis auf die Erregung.

auf den Vorgang der Neuerregung einer Maschine und als das unverhoffte Umpolen, das manche Maschinen besonders leicht nach Kurzschluß zeigen. Als bestimmteres Bild darüber mögen Messungen dienen, die ich Herrn G. Hass verdanke, der (Übungsarbeit 1934) einen Satz sehr hoher Widerstände herstellte und damit Strom, Spannung und Leistung einiger im Institut vorhandener Maschinen bekannter Typen in ihrer Abhängig-

keit von Umlaufszahl und Außenwiderstand beobachtet hat. Fig. 2 zeigt zwei Extremfälle: Eine der weitverbreiteten kleinen Maschinen mit zwei einander entgegenlaufenden Hartgummiplatten (Holtz II, „Whimshurst“) liefert erst bei hohem Außenwiderstand, also hoher Klemmenspannung maximalen Strom — eine Toepler-Maschine, Bauart Leuner, mit 2×18 Glasplatten, die ihre Konduktoren in Nebenschluß (Fig. 1c) auflädt (die 2 Außenplatten speisen die Konduktoren, die 34 inneren die Verbraucherleitung), zeigt von den kleinen Außenwiderständen an konstantem Strom. Diese — schon von W. Wien in seinen klassischen Kanalstrahlenarbeiten benutzte — Maschine zeichnet sich, wie unten zu zeigen, auch durch eine dem theoretischen Grenzwert besonders nahekommende Stromstärke aus.

Der Zeitablauf der Spannung innerhalb der einzelnen Umläufe und ihr Anstieg wurde von Cuno (Übungsarbeit 1933) an den Elektroden vereinfachter Modelle, z. B. des Pohlischen Demonstrationsmodells, mit dem Saitenelektrometer aufgenommen. Man überblickt daran mit Sicherheit das Spiel der Ladungsübergaben und der mit der Stellung wechselnden Kapazitäten. Wir hatten so den Eindruck, eine Übersicht über die Punkte der älteren Konstruktion zu besitzen, die besonders gefährlich werden können — Rückwirkungsvorgänge, ungeschützte starke Krümmungen, unnütze, zu Verlust führende Spannungsanstiege in kapazitätsarmen Zwischenstellungen, Begrenzung der erreichbaren Spannungen durch den das Hauptfeld überquerenden Ausgleicher — und waren mit ersten Modellversuchen beschäftigt, in denen die Ladungen in Faraday-Käfigen abgeliefert wurden, als die ersten Mitteilungen van de Graaffs und seiner Mitarbeiter über seine Bandmaschine erschienen, bei der in schlagender Einfachheit wesentliche Nachteile vermieden waren. Wir bauten deshalb nach kurzen Vorversuchen 1934 das erste größere Modell (Körper von 1,10 m Länge und 50 cm Durchmesser, Höhe 2 m), das sogleich die erwartete Spannung von nahe 500 kV und eine auch zur Demonstration in größerem Hörsaal ausreichende Leistung (vier Funken von 25 cm in der sec, entsprechend 50 Mikroamp.) lieferte [Abb. 9; Abb. 1 bei Neubert (l. c.)]. An der Konstruktion war Dr. V. Loeck maßgebend beteiligt, die Vorversuche und Beobachtungen an der fertigen Maschine führte H. Cuno (Diplomarbeit 1935) durch.

Die Maschine war von vornherein dahin vereinfacht, daß der übliche besondere Gleichrichtersatz von etwa 15 kV, der das Band auflädt, weglieb, und einfach eine isolierende Rolle aus anderem als dem Bandmaterial — für positive Aufladung Glas, für negative Cellon gegenüber Gummi-

band — eingeführt war, was hinreicht, das Band zu erregen und schnell zur vollen — sowohl auf der Spannungs- wie auf der Stromseite von der Durchschlagsspannung der Luft bestimmten — Leistung zu kommen.

b) Nebefeldmaschine. Man hat damit wohl die einfachste Konstruktion, die sich denken läßt. Das macht sich in der Sicherheit des Arbeitens geltend — man braucht im allgemeinen an der zur Seite stehenden Maschine das Band nur ein Stück mit der Hand herunterzuziehen, um die Wirkung beginnen zu lassen — und ist ein zweiter Vorteil für die Vorlesung, da man nur physikalisch Wesentliches auseinander zu setzen hat.

Fig. 3 zeigt den Hochspannungskörper unserer dritten, leicht transportablen Maschine — von F. Heise ausgeführt —, der für Vorlesungszwecke

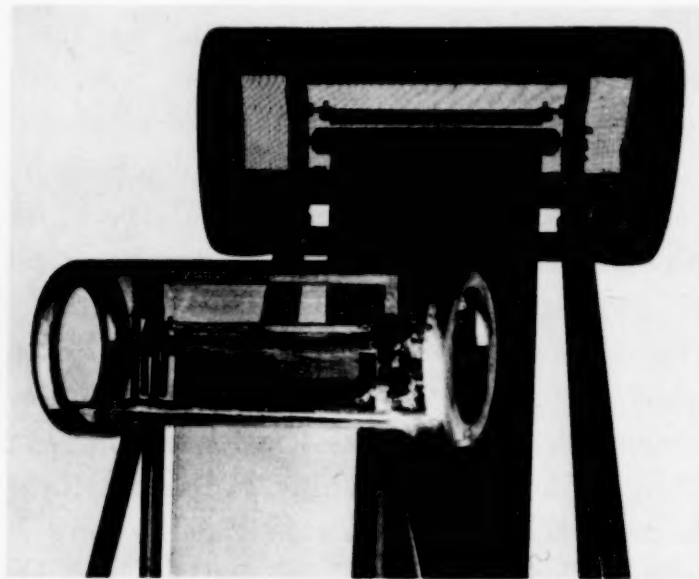


Fig. 3. Demonstrationsmaschine.

durchsichtig gemacht ist (man kann das auch auf das Band ausdehnen, indem man dafür „Mipolam“ verwendet) unmittelbar und in Schattenprojektion. Man erkennt im Innern die Organe des „Aufladefeldes“: Band, Rolle, darüber den Spitzenkamm.

Der Erregungsvorgang ist nummehr ganz unabhängig vom Hauptfeld und von äußeren Quellen (Fig. 1 d). Am Anfang ist es die reibungselektrische Wirkung an der einen Rolle, die dem Band die erste Ladung mitgibt, dann die Influenzwirkungen, die von dieser Rolle und vom einlaufenden Bandstück auf das auslaufende ausgeübt werden, — also Felder, die völlig innerhalb der beiden Konduktoren liegen können, die dann als Faraday-Käfige das Hauptfeld völlig von den Räumen abhalten, in denen die Aufladung des

Transportbandes geschieht. Man hat eine reine „Sonderfeld“-maschine. Die Stromstärke ist dann ganz unabhängig davon, ob das Hauptfeld überhaupt besteht. Man kann es kurzschließen oder durch einen Spitzenneben-schluß niedrig halten und das Feld der in Bewegung begriffenen Ladungen für sich beobachten. Fig. 4 zeigt aus den Flammensondenbeobachtungen, die Cuno hierüber angestellt hat, das untere, hier offen liegende Aufladefeld der ersten Maschine (der rechten Hälfte des Schemas 1^d entsprechend). Die Ausbauchung der Äquipotentialflächen um den unteren Teil des absteigenden Bandes zeigt das von ihm ausgehende Feld an, das aus der zunächst ungeladen aufsteigenden linken Bandhälfte die gleichnamige Ladung durch den Spitzenkamm zur Erde drückt, so daß sie von hier aus mit entgegengesetzter Ladung weiter aufsteigt. Die Äquipotentialflächen sind jetzt eng zusammengedrückt. Die Aufladung des Aufwärtsbandes durch die Influenzwirkung des Abwärtsbandes geht also so weit, daß dessen Außenfeld weitgehend kompensiert wird.

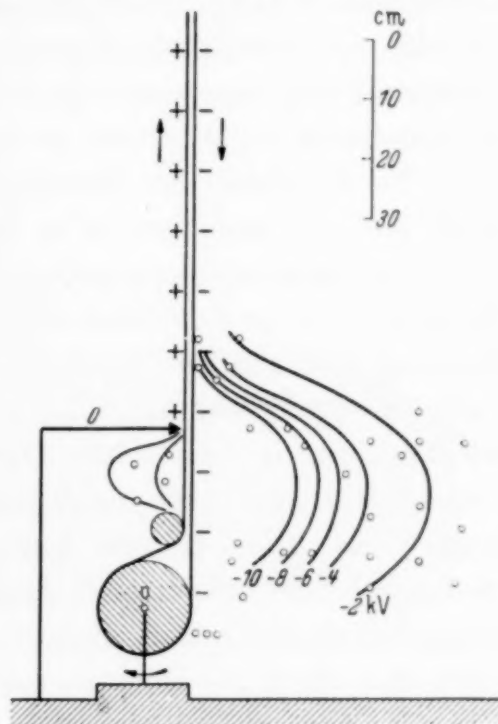


Fig. 4. Unteres Aufladefeld (H. Cuno).
Kreise Beobachtungsorte.

Der Zusammenbruch des Außenfeldes auf dem eigentlichen Transportwege ist dadurch besonders vollständig, daß die Bänder unmittelbar aufeinander gleiten. Schon bei den Vorversuchen mit dem elastischen und glatten Gummiband zeigte sich, zunächst scheinbar unerwünscht, daß die damals einige cm voneinander geführten Bandhälften sich vermöge der elektrostatischen Anziehung ihrer entgegengesetzten Ladungen aufeinanderlegten (Cuno). Die Leistung der Maschine stieg dabei, und es ist klar, daß an sich zwei aufeinander gleitende, außen aufgeladene, isolierende Bänder einen Kondensator mit einem Festkörper als Dielektrikum und gegeneinander gleitenden Platten, also nach Belastbarkeit, Durchschlagsfestigkeit und geringer Streuung die ideale Lösung für das Transportproblem der elektrostatischen Maschine vorstellen. (Der „Seidentaffet“, den man im 18. Jahrhundert an der geladenen Glasfläche vom Reibkissen an haften ließ, hat augenscheinlich die gleiche Funktion.) Da sich die mechanische Reibung als überraschend gering erwies, wurde dies Gleiten bei unseren

Maschinen durch besondere Führungsrollen (Fig. 4 links unten, Neubert Abb. 10 und 12) begünstigt.

Der Punkt, an dem Geringfügigkeit des vom Band ausgehenden Streufeldes praktisch besonders wichtig ist, liegt an der Austrittsseite des Abwärtsbandes aus dem Hochspannungskonduktor. Hier liegt einer der schwächsten Punkte der Anordnung: Der Hochspannungskörper befindet sich hier mit verstärkter Krümmung dem austretenden entgegengesetzt geladenen Band gegenüber. Es besteht also besondere Gefahr, daß er auf das absteigende Band herüber funkt¹⁾. Cuno hat die hier bestehende Unsymmetrie der Felder auf den Bandseiten ebenfalls mit der Sonde untersucht.

Sie ist natürlich um so geringer, je enger die Bandhälften stehen. Wie besonders vom magnetischen Fall — das Feld einer Stromschlinge ist dem einer magnetischen Doppelfläche konstanter Momentendichte ($\mu = J$) gleich, die in der Schlinge ausgespannt ist — geläufig zu sein pflegt, ist das Potential, das eine solche Doppelfläche an einem Aufpunkt in ihrer Umgebung erzeugt, bei gegebener Begrenzung der Momentendichte μ proportional. Diese ist nun hier gerade der natürliche Ausgangspunkt: Die Ladung σ des cm^2 ist, wie in Abschnitt 2 zu besprechen, durch die Durchschlagsfestigkeit der Luft diktiert, ihr Produkt mit dem Bandabstand d bildet das elektrische Moment, das dem cm^2 des Doppelbandes zukommt, $\mu = \sigma d$. Man erkennt also ohne weiteres, daß bei gegebener Dichte σ (also gegebener Stromlieferung) das Potential an einem Außenpunkt dem Abstand d proportional sein wird. Ein Herabgehen vom üblichen Abstand einiger cm auf etwa 2 mm (Gleiten) bedeutet also, daß man bei festgehaltener Stromlieferung die aus dem Streufeld des Bandes stammenden Potentialanteile auf mindestens $1/20$ reduziert. Die Dissymmetrie, die durch die Überlagerung des Streufeldes in das Hauptfeld gebracht wird, und damit die Gefahr einseitigen Überschlages geht also weit zurück. Zwischen vollbeladenen Bändern besteht, wie aus den in Abschnitt 2 zu besprechenden σ -Werten hervorgeht, ein Feld von 20 bis 25 kV/cm, bei einem Bandabstand von $d = 4$ cm besteht also in dem vom Band gebildeten Plattenkondensator eine Potentialdifferenz von mindestens 80 kV. Für $d = 2$ mm aber erhält man bei der gleichen Flächendichte nur noch 4 kV. Fig. 4 macht anschaulich, wie sich die Äquipotentialflächen von wenigen kV hier in der Tat eng an das Band heranlegen.

¹⁾ Dies hat gelegentlich dazu geführt, daß man um ruhiger Spannungseinstellung willen darauf verzichtet hat, das absteigende Band zu laden: L. R. Hafstad, N. P. Heydenburg, M. A. Tuve, Phys. Rev. **50**, 504, 1936.

Die Selbständigkeit der Ladefelder gegenüber dem Hauptfeld tritt besonders klar vor Augen, wenn man, um höhere Stromstärken zu erreichen, den Lade- und Transportvorgang in einen Raum höheren Gasdruckes verlegt, so daß höhere Flächendichte möglich wird. Der Druckkörper hat dann nur Ladefelder und Transportstrecke zu umfassen, während die für die Hochspannung nötige äußere Form des Konduktors, um die sich das Hauptfeld bildet, in Leichtbau darum herumgesetzt werden kann. Dies hat Neubert in unserer zweiten Maschine 1936/37 durchgeführt und hier darüber berichtet¹⁾.

2. Stromstärke.

In einer elektrostatischen Maschine ist die Stromstärke durch die Geschwindigkeit v der transportierenden Oberfläche, die Breite b des beladenen Streifens auf ihr und die darauf bestehende Flächendichte σ gegeben:

$$\begin{aligned} i &= \sigma \cdot b v \\ &= \sigma \cdot f, \end{aligned}$$

das heißt: Durch σ und die in der sec unter dem abnehmenden Spitzenkamm passierende geladene Fläche f , eine „Flächengeschwindigkeit“, cm^2/sec . Brauchbare Größenordnung dafür ist qm/sec , was weiterhin als F angegeben ist.

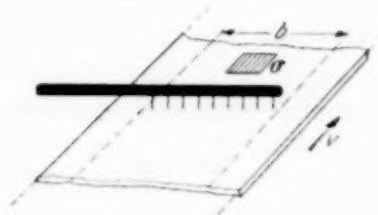


Fig. 5.

σ ist begrenzt durch die Durchschlagsfestigkeit der Luft. Diese begrenzt die Leistung einer statischen Maschine also auf zwei Wegen — erstens an der erreichbaren Gesamtspannung (Konduktoren, Hauptfeld), zweitens an der erreichbaren Stromstärke (Transportfläche, Ladefelder). Allgemein gilt an geladener Fläche — beide Normalen sind von der Fläche fort als positiv gerechnet —:

$$\mathfrak{E}_{n1} + \mathfrak{E}_{n2} = 4\pi\sigma,$$

bei Symmetrie:

$$2\mathfrak{E}_n = 4\pi\sigma$$

oder, wenn \mathfrak{E}_D die Durchbruchfeldstärke des an die geladene Fläche angrenzenden Materials,

$$\sigma_{\max} = \frac{1}{2\pi} \mathfrak{E}_D.$$

Bei Luft mit $\mathfrak{E}_D = 100$ st. Einh. ($30 \text{ kV}/\text{cm}$) also

$$\begin{aligned} \sigma_{\max} &= \frac{1}{2\pi} \cdot 100 \\ &= 16 \text{ st. Einh.} \end{aligned}$$

¹⁾ U. Neubert, l. c.

Das sollte praktisch ebenso für ein geladenes Band gelten und bedeutet, daß jede seiner beiden Oberflächen mit 8 CGS/cm² beladen werden kann.

Für Metalloberflächen gilt, daß die nach innen gerichtete Normalkomponente verschwinden muß, also

$$\mathcal{E}_n = 4 \pi \sigma$$

oder

$$\sigma_{\max} = 8 \text{ st. Einh./cm}^2.$$

Man wird die Güte einer elektrostatischen Maschine in der Stromlieferung beurteilen, indem man das Erreichte mit diesem Maximalwert vergleicht. Es stellt sich heraus, daß gute Maschinen alle dieselbe Größenordnung, nämlich 50 bis 60 % des für einseitige Beladung möglichen Maximalwertes erreichen. Die folgende Tafel gibt einige bezeichnende Beispiele.

Maschine	Flächen- geschwindig- keit F	Stromstärke J	Flächendichte σ
Kleine Hartgummi- Doppelscheiben-Maschine . .	1 m ² /sec	4 μ A	0,6 stat. CGS
Toepler-Leuner, 2 \times 18 Platten	25 "	1000 "	5,95 " "
	31,5 "	1200 "	4,4 " "
„Round Hill-Generator.“	68 "	2100 "	4,8 " "
Neubert, Atm.-Druck	3,4 "	100 "	4,4 " "
Neubert, 2,5 atü		350 "	15,5 " "

Obenan stehen Maschinen des älteren Hauptfeldtypus nach Holtz und Toepler. Die Beobachtungen stammen von Hass (Übungsarbeit 1934, vgl. S. 266)

Als erster steht ein typisch unbefriedigender, hinter dem Möglichen weit zurückbleibender Fall. Eine Holtz-Maschine mit zwei Glasplatten ergab schon die Größenordnung der anderen, ganz ausgezeichnet aber steht die hier an zweiter Stelle genannte schon oben erwähnte Toepler-Leuner-Maschine da, die im linearen Bereich (i proportional der Umlaufszahl) die höchste Flächendichte von allen mir bekannten (75 %) aufweist. Dies gilt bis zur Lieferung von 1 mA. Treibt man Tourenzahl und Stromstärke auf den höchsten erreichbaren Wert (1,2 mA), so geht die Dichte auf den Durchschnittswert. Die stattliche Flächengeschwindigkeit entsteht bei geringer Sprühbreite auf der Einzelplatte (~ 7 cm) durch die große Plattenzahl — man hat im ganzen eine Bandbreite von $\sim 2\frac{1}{2}$ m. Maschinen mit in Hartgummi eingeschlossenen Belegen erreichen, soviel wir beobachten und Literatur-

angaben entnehmen konnten, dasselbe wie der Durchschnitt, was verständlich ist, da auch bei ihnen der Kraftfluß die Luft passiert, also durch deren Durchbruchfeldstärke begrenzt ist. Als Beispiel der amerikanischen Maschinen des van de Graaff-Typs ist die größte, der „Round-Hill-Generator“ genannt, dessen Kugeln von 4,5 m Durchmesser auf über 5 MV gegeneinander gebracht worden sind. Die effektive Bandbreite ist 2,4 m. Allgemein werden dort durch künstliche Bandbesprühung Dichten von 4,4 bis 4,8, also $\sim 60\%$ erreicht. Wir fanden für selbsterregende Maschinen seit 1934 immer wieder, daß sie sich auf die gleiche Höhe einspielten. In der Tabelle ist die Neubertsche Maschine (Bandbreite 2×19 cm) und die an ihr beobachtete Erhöhung der Flächendichte durch Erhöhung der Dichte und damit Durchschlagsfestigkeit der das Band umgebenden Luft angegeben. Die dritte, die Demonstrationsmaschine (Fig. 3) zeigt wiederum 4,8 CGS.

Man hat also mit einer ziemlich bestimmten Grenze zu tun, bis zu der Maschinen mit in Luft laufenden Transportflächen, seien sie nun künstlich aus einem zusätzlichen Aggregat von 15 bis 20 kV besprüht oder selbsterregt, sich hinaufspielen. Sie ist, wie durch die Erfahrung mit der Neubertschen Maschine besonders deutlich, von der Durchschlagsfestigkeit der Luft bestimmt und beträgt 50 bis 75% des danach bei einseitiger Belegung möglichen Maximums.

Daß bei einer influenzbeladenen Fläche nur *einfache* Belegung (8 CGS) als theoretischer Grenzwert in Frage kommt, sieht man folgendermaßen (Fig. 6). Die Beladung der als sehr dünn (Band, Scheibe) dargestellten Transportfläche T geschieht dadurch, daß die Kraftlinien der influenzierenden Ladung e zunächst zur Spitze S durchgreifen, an der Influenzladung auftritt (Fig. 6 a). Von dieser fließt so lange zur Fläche über, bis der Spitzenstrom erlischt. Wir fassen zunächst den Grenzfall ins Auge, daß dies erst geschehe, wenn das Feld vor der Spitze völlig vernichtet ist. Es wird durch die Beladung von T abgeblendet, die den von e kommenden Kraftfluß völlig abfängt (Fig. 6 b). Dies zwischen e und T herrschende Feld ist es nun, das die Durchbruchfeldstärke \mathfrak{E}_p nicht übersteigen darf — sonst würde Ladung kompensierend von e nach T herübersprühen. Also kann die Dichte auf T nicht den Grenzwert einfacher Beladung übersteigen, denn nur auf einer Seite von T besteht Feld.

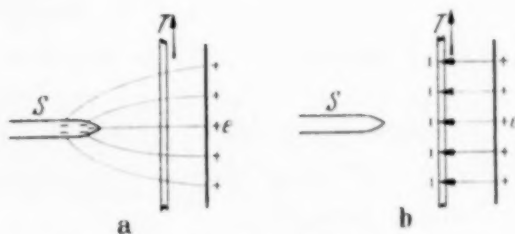


Fig. 6. Beladung der Transportfläche.

Die Ursache dafür, daß dieser Grenzwert der Dichte nicht voll erreicht wird, ist augenscheinlich im Arbeiten der Spitze zu suchen, deren Strom ja schon bei einer endlichen Minimalspannung (Röntgen) erlischt. Der angenommene Idealfall völligen Verschwindens des Feldes vor der Spitze wird nicht erreicht, einige der von e kommenden Kraftlinien greifen noch bis S durch, landen also gar nicht an Influenzladung auf T , die Dichte dort bleibt kleiner. Man hat, wenn \mathfrak{E}_{TS} die Restfeldstärke vor der linken Oberfläche von T heißt, nicht

$$\sigma = \frac{1}{4\pi} |\mathfrak{E}_D|,$$

sondern nur

$$\sigma = \frac{1}{4\pi} (|\mathfrak{E}_D| - |\mathfrak{E}_{TS}|)$$

auf dem Band.

Einige, auch ältere Erfahrungen scheinen mir dafür zu sprechen, daß diese in Luft erreichbaren Dichten konstruktiv nicht die endgültige Grenze zu bilden brauchen.

Erheblich größere Flächendichten erhält man an Luft bei stoßweiser Beladung, in der Lichtenberg-Figur. Die Entladung fährt z. B., wenn sie aus positiver Spitze kommt, auf der Fläche in ein System schmaler Äste auseinander, und in deren Spuren herrschen Flächendichten von 80 bis 100 CGS. Dies ist zuerst von Przibram¹⁾ beobachtet worden. Conradt hat hier die Beladung einiger Materialien verschiedener Art und Dicke beobachtet (Diplomarbeit 1938, Auszug im Erscheinen) und dabei auch dieselben extrem hohen Flächendichten wieder gefunden. Man wird vermuten, daß sie dadurch an Luft bestehen können, daß die beladenen Streifen sehr schmal (nur einige Zehntel mm breit) sind. Der in die Platte zielende größere Anteil des Kraftflusses muß divergieren, und seine Dichte mag daher beim Eintritt in die Luft auf der anderen Seite bereits auf den in Luft zulässigen Wert der Feldstärke herabgegangen sein. Da so im Mittel doch keine erhöhte Ladungsdichte resultiert und stoßweise Beladung nötig ist, hat die Tatsache, daß lokal etwa das Zehnfache der sonst möglichen Dichte erreichbar ist, für die Praxis der Beladung von Transportflächen in Maschinen wohl kaum Bedeutung. Rein physikalisch ist aber die Przibram'sche Beobachtung sehr bemerkenswert.

¹⁾ K. Przibram, Wiener Ber. **128**, 1203, 1919.

Als praktische Regel folgt, daß man entsprechend $\sigma_{\max} = 8 \text{ CGS}$:

$$i_{\max} = 53 F \text{ Mikroamp.}$$

als höchst möglichen Strom bei einer Maschine erwarten darf, in der eine mit der Flächengeschwindigkeit $F \text{ qm/sec}$ laufende durch Influenz beladene Transportfläche beim Hingang und beim Hergang Ladung mitnimmt.

3. Raumbedarf.

Man ist gewohnt anzunehmen, daß für Hochspannungsarbeit der Arbeitsraum übermäßig groß und hoch sein muß. Wir arbeiteten in Laboratoriumsräumen gewöhnlicher Höhe (3,65 m) und Ausdehnung und waren erfreut, wie hoch man mit Gleichspannung bei richtiger Anordnung kommt. Im Grunde ist das nicht überraschend. Die Rücksicht auf Kapazität fällt bei Gleichstrom weg, und die Schlagweite für eine Million Volt ist zwischen zwei Kugeln von 75 cm Durchmesser nur 50 cm. Hat man andererseits starke Krümmungen, so helfen auch große Abstände nichts gegen Lossprühen. Man kann schlagwortartig sagen: Große Radien, nicht große Abstände sind entscheidend.

Die van de Graaff-Anordnung, bei der man sich auf eine große Hauptelektrode beschränken kann, keine metallenen Zwischenorgane ins Hauptfeld zu legen braucht, ist auch hierin ideal. Sind die Wände glatt und der Raum staubfrei, so arbeitet z. B. eine Kugel von 1,05 m Durchmesser, die sich der Decke bis auf 65 cm nähert, noch bis 750 000 Volt ruhig und praktisch verlustfrei¹⁾.

Um sich deutlich zu machen, auf was die genannte Erfahrungsregel, daß die Radien wichtiger sind als die Abstände, physikalisch zurückgeht, ist instruktiv zu fragen: Wie groß ist der Radius r_i der Kugel, auf der man bei gegebener Durchbruchfeldstärke \mathfrak{E}_D der Luft in einem Raum gegebener Größe die höchste Spannung halten kann? — Idealisiert man den Außenraum ebenfalls zur Kugel (r_a), so findet man für die Durchbruchsspannung:

$$U_D = \mathfrak{E}_D \cdot r_i \left(1 - \frac{r_i}{r_a}\right).$$

Hält man r_a fest, so ergibt sich mit wachsendem r_i zunächst ein Anstieg der zulässigen Spannung, dann mit allzugroßer Annäherung an die Wand ein Abstieg (Fig. 7 a); das Maximum liegt bei $r_i = \frac{1}{2} r_a$ oder, anschaulich

¹⁾ Siehe U. Neubert, a. a. O., S. 351.

gesprochen, die innere Kugel muß, um eine möglichst hohe Aufladung zu erlauben, so groß sein, daß der Abstand von ihrer Oberfläche zur Wand nur halb so groß ist wie ihr Durchmesser. Das Bild ist also anders als die verbreitete Vorstellung, nach der die Elektrode möglichst einsam, fern von den Wänden, im Luftraum stehen soll.

Natürlich erlaubt bei gegebener *Elektroden*größe ein größerer Raum höhere Spannung, — Fig. 7 b, in der nun r_i festgehalten und die zulässige Spannung als Funktion von r_a aufgetragen ist:

$$U_D = U_{D, r_a = \infty} \cdot \left(1 - \frac{r_i}{r_a}\right)$$

zeigt, daß ein Hinausgehen auf das Drei- bis Vierfache von r_i noch lohnend sein kann —, ist aber, was praktisch im vorhandenen Bau immer vorliegt,

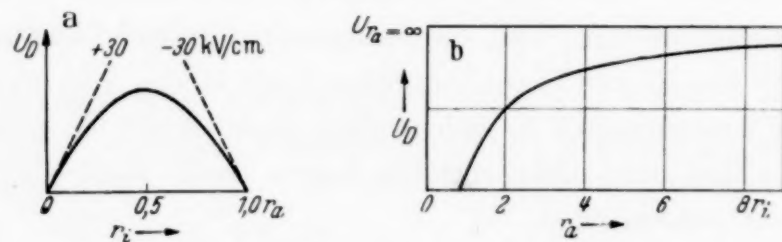


Fig. 7. Verlauf der Durchbruchspannung in einem Kugelkondensator mit Änderung des Radius a) der Innenkugel, b) der Außenkugel.

die *Raumgröße* gegeben, so soll man die *Elektroden*größe hoch treiben und die dabei eintretende Annäherung an die Wand nicht fürchten¹⁾.

4. Die Gefahr von Störungen der glatten Oberfläche des Hochspannungskörpers.

Die Wirkung kleiner hervorragender Teile am großen Hochspannungskörper interessiert aus zwei Gründen:

konstruktiv — man will aus Baugründen wissen, in welchem Maße runde Nietköpfe, gerundete Leisten an Klappenrändern, Netzeinsätze, also kleine Teile starker Krümmung auf der Oberfläche zu fürchten sind, weil sie die Überslagsspannung herabsetzen könnten;

wegen ihres spontanen Auftretens — kleine aus der Umgebung an den Ort größter Feldstärke herangeholte und nun aufgerichtet an der

¹⁾ Als Beispiel berechnet man für die oben angeführte Maschine mit dem Abstand Kugelmittelpunkt—Decke von nahe 1,20 m als r_a das Optimum bei $r_i = 60 \text{ cm}$ mit der Durchbruchspannung 900 kV, während die Maschine selbst mit $r_i = 52,5 \text{ cm}$ gebaut ist und die Betriebsspannung 750 kV erreicht. Sie nützt also den gegebenen Raum nahezu vollständig aus.

Elektrodenfläche sitzende Fasern lassen die Spannung absinken oder veranlassen Funken von überlanger Reichweite. Durch diese werden sie augenscheinlich meist zerstört, so daß die Gefahr bis zum Auffangen einer neuen Faser vorüber ist. Solche unregelmäßig auftretenden weiten Überschläge sind schon oft als die eigentliche praktische Begrenzung der mit einer Maschine erreichbaren Spannungen angeführt worden¹⁾.

Man überlegt leicht, daß es nicht etwa ohne weiteres die schärfsten Krümmungen sind, die man zu fürchten hat. Die Lage ist gegen die gewohnten Fälle grundsätzlich darin verschieden, daß die betrachteten kleinen Körper nicht für sich allein als Felderzeuger dastehen, sondern nur als Störer in ein im Bereich ihrer Ausdehnung praktisch homogenes Feld eingetaucht sind. Die an ihnen gegenüber der normalen Feldstärke auftretenden Änderungen hängen nicht von ihrer Größe, sondern nur von ihrer Form ab. So ergibt sich an der Kugel maximal eine Verdreifachung, am senkrecht zu den Kraftlinien stehenden Zylinder eine Verdoppelung der Feldstärke — unabhängig vom Radius. Ebenso ist an einem Hyperboloid, dessen Achse in die Feldrichtung gestellt ist und das damit als Modell einer auf der Konduktoroberfläche sitzenden Spitze oder Faser dienen kann, der Verstärkungsfaktor lediglich vom Asymptotenwinkel 2β bestimmt:

$$\frac{\mathcal{E}_{\max}}{\mathcal{E}_{\text{mittel}}} = \frac{\cos \beta}{\sin^2 \beta \ln \operatorname{ctg} \beta/2}$$

und analog bei einem als Spitze dienenden Zylinder allein durch das Verhältnis von Länge l und Radius r ²⁾:

$$\frac{\mathcal{E}_{\max}}{\mathcal{E}_{\text{mittel}}} = \frac{l^2}{r^2} \cdot \frac{1}{\ln \frac{2l}{r}}.$$

Wenn zwei geometrisch ähnliche Gebilde vorliegen, herrscht also nicht etwa am kleineren, stärker gekrümmten höhere Feldstärke. Vielmehr zieht sich mit der Verkleinerung des störenden Leiters auch der gestörte Feldbereich in der Weise zusammen, daß nicht nur der Kraftlinienverlauf ähnlich bleibt, sondern auch korrespondierende Punkte gleiche Feldstärke behalten.

¹⁾ Z. B. neuerdings: A. Bouwers u. A. Kuntke, ZS. f. techn. Phys. **18**, 209, 1937, bes. S. 216/17. — ²⁾ W. Ollendorff, Die Potentialfelder der Elektrotechnik, S. 312. Berlin 1932.

Nun kommt es aber weiter für die Entscheidung über das Entstehen einer selbständigen Entladung nicht darauf an, daß in der Gasstrecke eine gewisse kritische Feldstärke überhaupt irgendwo erreicht wird, sondern darauf, daß sich der Bereich ausreichender Feldstärke über eine gewisse Tiefe des Gaskörpers ausdehnt, um aus jedem eintretenden Elektron die zum Bestehen selbständiger Entladung notwendige Anzahl sekundärer entstehen zu lassen. Nimmt diese Tiefe ab, weil man den Störkörper verkleinert, so wird eine um so größere Oberflächenfeldstärke nötig sein, um

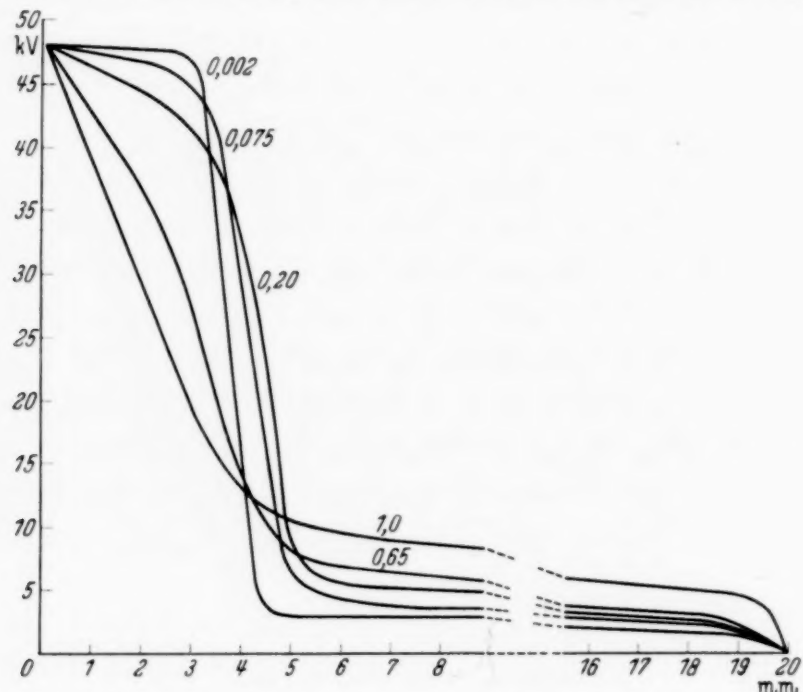


Fig. 8. Abfall der Durchbruchspannung mit der Länge einer aus großer Elektrode vorgeschobenen Spitze (W. Scheibe 1938). Scheitelabstand der Hauptelektroden 20 mm. An den Kurven der Drahtdurchmesser in mm.

selbständige Entladung einzuleiten, je kleiner der Körper wird. Das ist für den einfachen Fall des im coaxialen Zylinder ausgespannten Drahtes streng durchgerechnet. Die einzige vorkommende Ausdehnung ist hier der Drahtradius, und die berechnete Zunahme der nötigen Oberflächenfeldstärke mit fallendem Radius wird vom Versuch gut bestätigt. In der Praxis kennt man noch weitere Fälle, auch die altbekannten Sperrwirkungen allzu kurzer Strecken in verdünnten Gasen gehören hierher. Man erkennt nun schon ohne Rechnung, daß diese Tatsache, daß es nicht allein auf die Intensität, sondern auch auf die Ausdehnung des Feldes ankommt, die Folge haben kann, daß von Störkörpern gleicher Länge, etwa Fasern, dünnere in der Einleitung eines Überschlages weniger gefährlich sein können als dickere. Sie erzeugen zwar, wie auch aus den oben angeführten Ausdrücken hervorgeht, höhere Feldstärken, diese fallen aber in die Tiefe um so schneller

ab. Wir erwähnen diese Überlegung, die sich leicht näher durchführen läßt, zunächst nur kurz zur Beleuchtung des folgenden experimentellen Befundes.

Herr W. Scheibe hat auf meinen Wunsch einige systematische Beobachtungen der Überschlagsspannungen an Spitzen verschiedener Stärke gemacht, die aus einem großen leitenden Körper weiter und weiter vorgeschoben

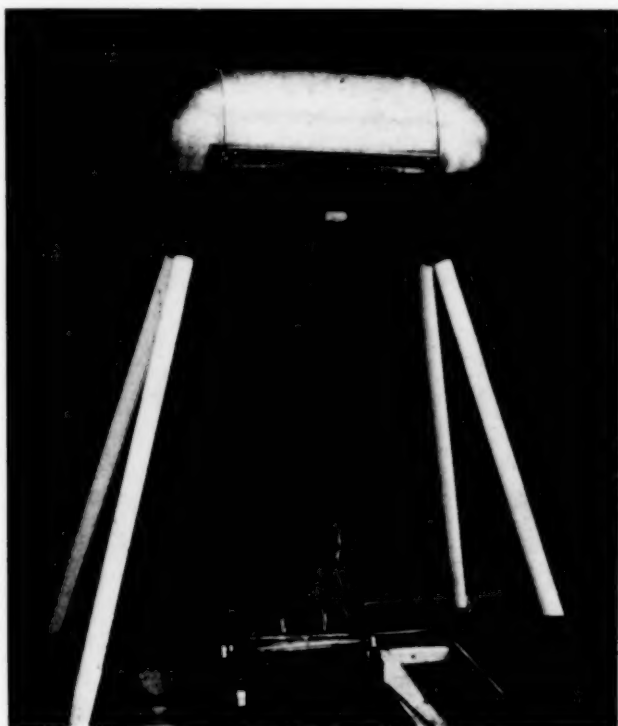


Fig. 9. Überlastungsversuch (H. Cuno 1935).

wurden. Als Hauptkörper dienten Paraboloiden [tiefe Hohlspiegel für Schallstrahldemonstration von 18 cm Krümmungsradius am Scheitel und 50 cm Durchmesser der Öffnung¹⁾] Sie werden in einem gegen ihren Krümmungsradius kleinen Abstand — 15 oder 20 mm — einander gegenübergestellt. Fig. 8 zeigt den Gang der Überschlagsspannung beim Verschieben von Drähten aus dem Scheitel des einen Spiegels: Je stärker der Draht, desto steiler fällt sie gleich beim ersten Hervortauchen ab, je feiner der Draht, desto klarer entwickelt sich ein Verlauf, bei dem das Verschieben der Spitze aus dem großen Körper die Überschlagsspannung zunächst fast unberührt läßt, bis plötzlich — bei einer kritischen Spitzenlänge von etwa 3 mm — ein steiler Abstieg zur normalen Spitzenglimmspannung von wenigen kV, wie man sie von langen Spitzen gewohnt ist, einsetzt.

¹⁾ H. E. Meier, Phys. ZS. **35**, 524, 1934.

Die vorläufig als Übungsarbeit ausgeführten Versuche beleuchten bereits einiges von der Lage, die beim Aufsitzen von Fasern oder anderen kleinen Hervorragungen besteht. Sie werden fortgesetzt und erweitert.

Es ist also durchaus zulässig, kleine Hervorragungen auf der großen Fläche einer Hochspannungselektrode anzubringen. Man muß sie nur klein oder scharf genug machen. Fig. 9 läßt an den Rändern der aufklappbaren oberen Hälfte des Mittelteils am Körper der ersten Maschine den gebördelten Blechrand erkennen, der in der Tat nie gestört, nie als Ansatzpunkt von Überschlägen gewirkt hat. Das Bild (Cuno 1935), einen Überlastungsversuch aus der ersten Zeit darstellend, zeigt andererseits das S. 270 besprochene Einsetzen von Verlusten von der Krümmung des Hochspannungskörpers am Bandeinlaß ($r = 3$ cm) zum Band (das Band läuft hier getrennt!).

Zusammenfassung. An Hand von Beobachtungen werden grundsätzliche und praktische Fragen des Arbeitens elektrostatischer Maschinen besprochen.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule,
10. September 1938.
